

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3034027号

(P3034027)

(45) 発行日 平成12年4月17日 (2000. 4. 17)

(24) 登録日 平成12年2月18日 (2000. 2. 18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号

F I

C 0 8 K 7/06

C 0 8 K 7/06

B 2 9 B 11/16

B 2 9 B 11/16

15/08

15/08

B 2 9 C 45/00

B 2 9 C 45/00

C 0 8 J 5/00

C 0 8 J 5/00

請求項の数49(全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平2-511859

(86) (22) 出願日 平成2年7月26日 (1990. 7. 26)

(65) 公表番号 特表平5-503723

(43) 公表日 平成5年6月17日 (1993. 6. 17)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 0 / 0 4 2 1 1

(87) 国際公開番号 W O 9 1 / 0 1 6 2 1

(87) 国際公開日 平成3年2月21日 (1991. 2. 21)

審査請求日 平成9年7月25日 (1997. 7. 25)

(31) 優先権主張番号 3 8 5 , 8 3 5

(32) 優先日 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 3 8 5 , 6 3 9

(32) 優先日 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

ハイビリオン カタリシス インターナ  
ショナル インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国02173 マサチューセッ  
ツ州, レキシントン, スプリング スト  
リート 128(72) 発明者 フリエンド, スチーブン, オウ.  
アメリカ合衆国01921 マサチューセッ  
ツ州ボックスフォード, メイン ストリ  
ート 375

(74) 代理人 999999999

弁理士 浅村 皓 (外3名)

審査官 藤井 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.5~20重量%の均一に分散された、3.5~75nm (両端の数字を含む) の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含む反応射出成形ポリマーマトリックスを含む電気伝導性成形複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性成形複合体。

【請求項2】 0.5~20重量%の均一に分散された、3.5~75nm (両端の数字を含む) の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むポリマー樹脂マトリックスを含むブレ混合物の成形生成物を含む電気伝導性複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性複合体。

【請求項3】 フィブリルの量が、直接表面を静電被覆するのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに十分な量である請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項4】 複合体の電気伝導度が、同じ量のカーボンブラックを充填した同じマトリックスの複合体の電気伝導度よりも大きい請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項5】 フィブリルの量が静電気を消失させるのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに充分である請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項6】 フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項7】 黒鉛層の外側表面が、複数の酸素含有基、又はそれらの誘導体に結合している請求項6に記載の複

合体。

【請求項8】マトリックスが熱可塑性材料からなる請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項9】マトリックスが熱硬化性材料からなる請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項10】鋳型に射出され、その中で重合し、反応射出成形ポリマーマトリックスを成形することのできる1以上の液体反応物を含む、反応射出成形に適した形の電気伝導性複合体組成物であって、前記複合体は、0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含み、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性複合体組成物。

【請求項11】樹脂及び0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むブレ混合物組成物であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下であるブレ混合物組成物。

【請求項12】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に含まない請求項10又は11に記載の組成物。

【請求項13】黒鉛層の外側表面が、複数の酸素含有基、又はそれらの誘導体に結合している請求項12に記載の組成物。

【請求項14】液体反応物が一種類以上のポリオール、ポリイソシアネート、又はポリアミンからなる請求項10に記載の組成物。

【請求項15】樹脂が熱硬化性樹脂からなる請求項11に記載の組成物。

【請求項16】0.5～20重量%の炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させた反応射出成形マトリックスを含む伝導性複合体の製造方法であって、重合してマトリックスを形成することができる一種類以上の液体反応物にフィブリルを混合し、混合物を得る工程、

前記混合物を型中に導入する工程、及び

前記混合物を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形部品の形の複合体を製造する工程を含み、

前記フィブリルが凝集体の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集体の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断および衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

【請求項17】0.5～20重量%の炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させたシート状成形用配合物を含む伝導性複合体の製造方法であって、

フィブリルを樹脂と混合し、混合物を得る工程、及び

前記混合物をシートに成形する工程を含み、

前記フィブリルが凝集体の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集体の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断および衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

【請求項18】複合体を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形部品の形の複合体を製造することを更に含む請求項16に記載の方法。

【請求項19】0.5～20重量%の炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させたばら状成形用配合物を含む複合体の製造方法であって、フィブリルを樹脂と混合し、成形に適したパテを形成する工程を含み、

前記フィブリルが凝集体の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集体の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断および衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

【請求項20】複合体を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形部品の形の複合体を製造することを更に含む請求項19に記載の方法。

【請求項21】成形部品の表面を直接静電被覆することを更に含む、請求項16、18及び20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含むブレーキ又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集体の形態であるブレーキ又はその部品。

【請求項23】0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含むクラッチ又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集体の形態であるクラッチ又はその部品。

【請求項24】0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含む自動変速ディスク又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である自動変速ディスク又はその部品。

【請求項25】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管を含み、フィブリルの長さ対直径比が少なくとも5である請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

【請求項26】フィブリルの直径が3.5～75nm（両端の数字を含む）であり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項25に記載の物品。

【請求項27】黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基、又はその誘導体に結合されている請求項25に記載の物品。

【請求項28】マトリックスが炭素を含む請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

【請求項29】金属、ガラス、セラミック、炭素、又はポリアラミド繊維からなる群から選択される一種類以上の充填剤を更に含む請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

【請求項30】充填剤が、黒鉛、粘土、硫酸バリウム、珪藻土、シリカ、マグネシア、ベリリア、アルミナ、炭化珪素、二酸化チタン、又はカーボンブラックの一種類以上からなる請求項29に記載の物品。

【請求項31】マトリックス材料と0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルとを含む摩擦材料の形態の複合体であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である摩擦材料の形態の複合体。

【請求項32】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管を含み、前記フィブリルが少なくとも5の長さ対直径比、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項31に記載の複合体。

【請求項33】エラストマーマトリックスと凝集物の形態である炭素フィブリルとを含む複合体であって、前記フィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆を持たず、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなる形態を有し、

前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する複合体。

【請求項34】フィブリルの直径が3.5～75nm（両端の数字を含む）である請求項33に記載の複合体。

【請求項35】エラストマーマトリックスと凝集物の形態の炭素フィブリルとを含む複合体であって、前記フィブリルは、結晶黒鉛構造を有し、フィブリル軸に沿った黒鉛層の魚骨状配列として定義される形態を有

し、フィブリルの直径は100nmよりも小さく、前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する複合体。

【請求項36】エラストマーのマトリックスが、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ポリイソプレン、ネオプレン、クロロプレン、ポリブタジエン、フルオロエラストマー、シリコンゴム、及びウレタンエラストマーからなる群から選択される請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項37】少なくとも一種の充填剤を更に含み、充填剤がカーボンブラック、シリカ、又はそれらの組合せである請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項38】充填剤全量に対するフィブリルの量の比が少なくとも1:4である請求項37に記載の複合体。

【請求項39】複合体中のフィブリルの量がエラストマー100部当たり25部より少ない請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項40】複合体中のフィブリルの量が、抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができる量より充分高い量である請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項41】複合体中のフィブリルの量が抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができる充分な量である請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項42】複合体中のフィブリルの量が、前記複合体の物理的性質の少なくとも一つを電氣的に監視検出することができる量より充分高い量である請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項43】複合体中のフィブリルの量が、前記複合体の物理的性質の少なくとも一つを電氣的に監視検出することができる充分な量である請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項44】複合体がエラストマー溶液の形をしている請求項33又は35に記載の複合体。

【請求項45】請求項33又は35に記載の複合体を含むタイヤ又はその部品。

【請求項46】請求項33又は35に記載の複合体を含むシール剤。

【請求項47】請求項33又は35に記載の複合体を含む接着剤。

【請求項48】エラストマーマトリックス中に、そのエラストマーの機械的性質を向上させるのに充分な量の炭素フィブリルを均一に分散させる工程を含み、前記フィブリルは、結晶黒鉛構造を有し、フィブリル軸に沿った黒鉛層の魚骨状配列として定義される形態を有し、前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態であるエラストマーを補強する方法。

【請求項49】少なくとも一種の充填剤とマトリックス材料とを混合し、混合物を製造する工程；および前記充填剤と前記マトリックス材料とを、前記充填剤に

より形成された凝集物の直径を充填剤の直径の100倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下でせん断及び衝撃力の併合力にかけ、前記充填剤を前記マトリックス材料全体にわたって分散させる工程を含む配合方法によって製造された複合体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 〔技術分野〕

本発明は、複合体及びその製造方法に関する。

本出願は、本願と同じ譲受け人に譲渡されているスナイダー (Snyder) その他による1988年1月28日に出願された「炭素フィブリル (Carbon Fibrils)」と題する米国特許出願Serial No. 149, 573のCIP (参考のためここに入れてある) である。

##### 〔背景技術〕

固体又は液体マトリックスに固体充填剤 (例えば、繊維状又は粒状充填剤) を分散させて複合構造体を形成するのに種々の方法が存在する。これらの方法は、羽根型混合機、高剪断ワーリング型混合機、ロールミル、固練り混合機、又は内部ブラベンダー型混合機を用いて充填剤・マトリックス混合物を調合することを含んでいる。

反応射出成形 (RIM) は次のような成形方法である。一種類以上の液体又は混合用反応物を別々に混合ヘッドに計量して入れ、それらを例えば、高衝撃混合により混合する。次にその混合物を型に注入してそれを重合し、成形部品を形成する。屢々補強反応射出成形 (RRIM) と呼ばれている構造反応射出成形 (SRIM) では、細断ガラス繊維又は粒状鉱物充填剤の如き補強剤を成形前の混合物に添加する。別の種類のSRIM法では、低粘度、特に重合したRIM組成物を繊維織物マットを充填した型中へ注入し、得られた組成物を成形する。RIM及びSRIMの方法の両方共、成形した部品を使用前に被覆して紫外線に対する保護を与え、他の部品と釣合うようにさせる。

第二の種類の成形法は前混合物を含んでいる。前混合物は成形操作前にその操作とは別に調製された成形用組成物であり、成形に必要な全ての成分、例えば、樹脂、補強剤、充填剤、触媒、離型剤等を含んでいる。前混合物の一つの種類はシート状成形用配合物 (SMC) と呼ばれている。SMCは、典型的には細断ガラス繊維又は連続したガラス繊維系で補強された熱可塑性樹脂の半粘着性の薄いシートである。そのシートは、例えば組合せダイ成形法を用いて成形し、種々の部品を形成することができる。第二の種類の前混合物はばら状 (bulk) 成形用配合物 (BMC) と呼ばれている。BMCは、直接成形することができるパテの形に調製されている。それは取り扱い易くするため棒又は丸太の形に押出すことができる。RIM及びSRIM成形物品のように、成形された前混合物製品も屢々使用する前に被覆されている。

種々の種類の組成物も知られている。例えば、重合体系導電性複合体 (例えば、被覆又はインクのもの) が知られている。これらの組成物は導電性添加物を配合

することにより導電性にされている。

混成 (hybrid) 複合体は、マトリックスが二種類以上の補強剤で補強された構造物である。最も大きな体積分率 (他の補強剤と比較して) で存在する補強剤は、一次補強剤と呼ばれ、残りの補強剤は二次補強剤と呼ばれている。

エラストマーにも種々の材料が充填されてきた。そのような材料はエラストマーマトリックスの機械的又は電気的性質を改良するため、又はコストを低下させるために用いられている。

摩擦材料は、適用された力を発散させるためその力を熱に変換する材料である。そのような材料の応用例には、ブレーキ、自動変速円盤、及びクラッチが含まれる。補強された有機重合体は摩擦材料として用いられてきた。

炭素フィブリルは直径が500nmより小さい炭素単繊維である。特別な炭素フィブリル及びその製造方法の例は、スナイダーその他による1988年1月28日に出願された米国特許出願Serial No. 149, 573 (炭素フィブリル) ; テネット (Tennent) による米国特許第4, 663, 230号 (炭素フィブリル、その製造方法、及びそれを含む組成物) ; テネットその他による1986年6月6日に出願された米国特許出願Serial No. 871, 676 (新規な炭素フィブリル、その製造方法、及びそれを含む組成物) ; テネットその他による1986年6月6日に出願された米国特許出願Serial No. 871, 675 (新規な炭素フィブリル、その製造方法、及びカプセル化触媒) ; マンデビル (Mandeville) その他による1988年12月16日に出願された米国特許出願Serial No. 285, 817 (フィブリル) ; 及びマッカーシー (McCarthy) その他による1989年5月15日に出願された米国特許出願Serial No. 351, 967 (炭素微細繊維の表面処理) (それらは全て本願と同じ譲受け人に譲渡されており、それらは参考のため全体的にここに入れてある) に記載されている。

##### 〔発明の開示〕

##### 配合方法

本発明は、一種類以上の充填剤及びマトリックス材料を攪拌ボールミルに導入し、それら充填剤及びマトリックス材料を、充填剤によって形成された凝集物の粒径を予め定められた値よりも小さな値に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下で剪断力と衝撃力との併合力に掛け、マトリックス材料全体に亘って充填剤を分散させる諸工程を含む複合体製造のための配合方法を発明として特徴づけるものである。

好ましい具体例として、凝集物粒径の予め定められた値は充填剤の粒径の1000倍以下、一層好ましくは100倍以下、更に好ましくは10倍以下である。充填剤の特性軸の一つ以上 (その粒径の尺度) の大きさが1  $\mu\text{m}$  より小さいのが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$  より小さいのが一層好ましい。

粘度調節剤（即ち、分散を促進するためマトリックス・充填剤混合物の固有の粘度を変化する材料）を攪拌ボールミルに添加するのが好ましい。好ましい粘度調節剤には、分散工程後に除去される材料、例えば溶媒、及び分散工程後に維持される材料の両方が含まれ、後者の種類の粘度調節剤の一例は、マトリックス材料と化学的に反応する反応性希釈剤である。更に好ましい態様として、一種類以上の粉碎媒体（即ち、付加的衝撃力を加えることにより分散を促進する粒状材料）を攪拌ボールミルに添加する。

好ましい充填剤には、ウィスカー（即ち単結晶繊維）、不連続繊維、粒状繊維、及び炭素フィブリルが含まれる。フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149,573 に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を含まないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）の直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。この形態を有し、黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基（例えば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、又はアミン基）、又はそれらの誘導体（例えば、スルフヒドリル、アミノ、又はイミノ基）に結合されているフィブリルも好ましい。

好ましいマトリックス材料には、金属粉、セラミック粉（例えばガラス粉末）、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー、及び液体の形をしたマトリックス材料が含まれる。好ましい熱可塑性樹脂には、熱可塑性ポリエステル（例えば、ポリエチレン、テレフタレート）、ポリウレタン、ポリエーテル、エーテル、ケトン、ポリエーテル、スルホン、ポリエーテル、イミド、ポリアミド（例えばナイロン）、及びポリ尿素樹脂が含まれる。好ましい熱硬化性樹脂には、フェノール系、エポキシ、熱硬化性ポリウレタン、熱硬化性ポリエステル（例えばアルキド）、ポリイミド、ビスマレイミド、ポリシクロペンタジエン、及びビニルアクリルイミド〔オハイオ州コロンブスのアシュランド・ケミカル社（Ashland Chemical Co.）から市販されているアリミクス（Arimix）樹脂の如きもの〕が含まれる。好ましいエラストマーには、スチレン・ブタジエンゴム、天然ゴム、エチレン・プロピレン、ジエンモノマー（EPDM）ゴム、シリコーンゴム、ポリブタジエン（シス及びトランス1,4及び1,2-ポリブタジエン）、ポリイソブレン、ネオプレン、クロロブレン、フルオロエラストマー（例えば、フッ素化ポリエチレン）、及びウレタンエラストマーが含まれる。

マトリックス材料が熱可塑性樹脂の場合、配合方法は、攪拌ボールミルの内容物を、マトリックス材料が分散工程前に脆くなる温度へ冷却し、その温度を分散工程中維持することを含むのが好ましい。

本発明は、上記方法に従って製造された複合体も発明として特徴づけるものである。

本発明は、充填剤がマトリックス材料全体に亘って、平均充填剤直径が1μ以下の程度である場合でも実質的に均一に分散し、改良された複合体特性、例えば電気的、光学的、機械的、及び磁気的性質が与えられた複合体を生成する。均一性の程度（充填剤凝集物の粒径によって測定する）は、粉碎時間を調節することにより複合体が目的とする特定の用途に適合させることができる。

本発明は、異なった直径及び形を有する種々の充填剤をマトリックス中に同時に分散することができるようにもしている。更に本発明によれば、マトリックス全体に亘って充填剤をよく分散させるために、充填剤表面を前処理したり、或は化学的分散剤を適用する必要性はない。

#### 静電的外側被覆用複合体

本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む複合体も発明として特徴づけるものであり、それらフィブリルの料は複合体が直接（即ち最初に下塗り被覆を適用することなく）静電的に外側被覆されるのに十分な量である。

一つの態様として、複合体は炭素フィブリルが混入されている反応射出成形マトリックスを含む。

第二の態様として、複合体は、炭素フィブリルが混入された樹脂マトリックスを含む前混合物の成形生成物を含む。

好ましい具体例として、前混合物はシート状成形用配合物、又はばら状成形用配合物である。複合体の電気伝導度は、同じマトリックスに同じ量のカーボンブラックを充填した複体の電気伝導度より大きいのが好ましい。複合体中のフィブリルの量は、直接表面に静電被覆を行うことが出来るようにするのに十分な高い電気伝導度をその複合体に与えるのに十分な量であるのが好ましい。フィブリルの量が静電気を消失させるのに十分な複合体も好ましい。その量は好ましくは20重量%（樹脂に基づく）に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは、4重量%に等しいか又はそれより少ない。

フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平均な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149,573 に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくとも

フィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍) ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆(即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素)を含まないのが好ましい。フィブリルは3.5~75nm(両数字を含む)の直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。この形態を有し、黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基(例えば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、又はアミド基)、又はそれらの誘導体(例えば、スルフィドリル、アミノ、又はイミノ基)に結合されているフィブリルであるのも好ましい。

好ましいマトリックス材料には、熱可塑性樹脂(例えば、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素、又はエラストマー)、及び熱硬化性樹脂(例えば、ポリジシクロペンタジエン、ポリエステル、熱硬化性ポリウレタン、エポキシ樹脂、又はビニルアクリルイミド樹脂(オハイオ州コロンブスのアシュランド・ケミカル社から市販されているアリミクス樹脂の如きもの)が含まれる。樹脂混合物を用いてもよい。どの複合体でも、自動車、トラック、又はバスの自動車部品の形に成形されるのが好ましい。

第三の態様として、本発明は、重合して反応射出成形されたマトリックスを形成することができる一種類以上の液体反応物と炭素フィブリルとを含む反応射出成形に適した形の複合体を特徴づけるものである。

第四の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入された樹脂を含む前混合物を特徴づけるものである。

好ましい具体例として、液体反応物は一種類以上のポリオール、ポリイソシアネート、又はポリアミンを含む。前混合物はばら状成形用配合物又はシート状成形用配合物であるのが好ましい。フィブリルの量は好ましくは20重量%に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは4重量%に等しいか又はそれより少ない。好ましいフィブリル及び樹脂は上で記載してものである。

本発明は、上記複合体を製造するための方法も発明として特徴づけるものである。

反応射出成形された複合体は、重合してマトリックスを形成することができる液体反応物とフィブリルとを混合し、その混合物を型に導入し、その混合物を圧力及び温度を含む反応条件下で成形し、成形部品の形の複合体を製造することを含む方法により製造される。

シート状成形用配合物複合体は、フィブリルと樹脂とを混合し、その混合物をシートに成形することを含む方法により製造される。ばら状成形用配合物複合体は、フィブリルと樹脂とを混合し、成形に適したパテを形成することを含む方法により製造される。両方の方法とも、温度及び圧力を含む反応条件下で複合体を成形部品の形に製造する成形工程を含むのが好ましい。

上記方法により製造された成形部品は、成形が完了したならば直接静電的に被覆されるのが好ましい。

本発明は、比較的低いフィブリル含有量で電気伝導性である前混合物(例えば、シート状成形用配合物又はばら状成形用配合物)から製造された反応射出成形された複合体及び成形複合体を与える。これによって、金属部品に対して現在行われているように、それら複合体から作られた成形部品が静電的に被覆できるようになり、それによって別の工程として伝導性下地被覆を適用する必要はなくなる。フィブリルが与える更に別の利点には、良好な機械的特性(例えば硬度及び衝撃強度)及び難燃剤の如き添加物の使用量を少なくすることができるが含まれる。フィブリルは固有のEMI遮蔽も与える。

フィブリルを使用することは、パッチが変わっても電気的及び機械的性質に関する一致性が良好であることを含めた幾つかの処理上の利点も同様に与える。RIM処理の場合、フィブリルはそれらの大きさが小さいため、用いられた低いフィブリル含有量では処理装置の小さな管及び穴を閉塞することはない。更にフィブリルは処理中大勢的に配向された状態になっている必要はなく、従って、それらは部分的歪みの一因となることはない。SMCの場合、フィブリルによる粘度の増大によって、粘稠性シートを形成するのに必要な濃化剤を省略することができるようになる。

#### 電気伝導性被覆及びインク

本発明は、炭素フィブリルが混入された重合体結合剤を含む基体の表面に適用するのに適した形の電気伝導性複合体を発明として特徴づけるものである。

好ましい具体例として、複合体は粉末又は液体状の被覆の形をしている。被覆中のフィブリルの量は、被覆が適用される基体が直接静電被覆されるように充分大きなものであるのが好ましい。その量は好ましくは15重量%(樹脂に基づく)に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは0.5~10重量%である。一層好ましいのは、フィブリルの量が1~4重量%の被覆である。被覆は一種類以上の顔料を含んでもよい。

別の好ましい具体例として、被覆は、電子部品を形成するため、基体の表面上にスクリーンプリントするのに適した抵抗性インクの形になっている。抵抗性インク中のフィブリルの量は、基体に適用する場合、 $10^{-2}$ ~ $10^6$   $\Omega$ cm(一層好ましくは $10^{-1}$ ~ $10^4$   $\Omega$ cm)の値まで結合剤の体積抵抗率(bulk resistivity)を減少させるのに充分な量である。フィブリルの好ましい量は1~30重量%である。

別の好ましい具体例として、被覆は更に電気伝導性黒鉛又は金属粒子(例えば、銀箔片、金属被覆細断繊維、又は金属粉末)を含み、基体の表面にプリントするのに適した伝導性インクの形をしている。インク中のフィブリルの量は、粒子充填結合剤の体積抵抗率(炭素フィブ

リルを入れずに測定されたもの)を、基体に適用した時の予め定められた量だけ減少させるのに充分なものである。好ましくは粒子充填結合剤の体積抵抗率は $1\ \Omega\text{cm}$ より大きく、フィブリルの量は体積抵抗率を $1\ \Omega\text{cm}$ よりも低い値へ減少させるのに充分な量である。一層好ましいのは、粒子充填結合剤の体積抵抗率が $10^{-1}\ \Omega\text{cm}$ より大きく、フィブリルの量が体積抵抗率を $10^{-1}\ \Omega\text{cm}$ よりも低い値へ減少させるのに充分である伝導性インクである。フィブリルの好ましい量は20~50重量%である。

フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている(例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる)ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆(即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素)を持たないのが好ましい。フィブリルは3.5~75nm(両数字を含む)直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。

好ましい重合体結合剤には、熱可塑性樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、又は熱可塑性ポリエステル樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート)、及び熱硬化性樹脂(例えば、熱硬化性ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂)が含まれる。

本発明は、フィブリル充填電気伝導性複合体で被覆された基体も発明として特徴づけるものである。複合体の伝導度は、被覆された基体の表面を直接静電被覆することができる充分な大きさを持つのが好ましい。また複合体が電子部品(例えば抵抗器)の形に基体上に印刷された抵抗性インクであるか、又は電子部品を電気的に接続するための伝導性線路(trace)の形をした基体上にプリントされた伝導性インクであるプリント回路板のための基板であるのが好ましい。また、被覆された基体(それらは直接静電被覆することができる)を製造するための方法、及び基体上にフィブリル充填インクをスクリーンプリントするための方法も発明として特徴づけるものである。

フィブリル充填複合体は低いフィブリル含有量で電気伝導性である。その結果、予め定められた抵抗率値を有する被覆及びインクは、添加したフィブリルによる過度の粘度の増大を起こすことなく製造することができる。そのような増大はそれらを適用しにくくするため望ましくない。複合体の性質もバッチ毎に著しく変化することはない。なぜなら、フィブリルは複合体を製造するのに用いられる剪断混合により惹き起こされる剪断劣化に対する良好な抵抗性を示すからである。更に、複合体の抵

抗率は、比較的溫度変動による影響を受けにくい。

成形部品(例えば自動車部品)上の、後で表面を静電被覆するための下塗りとして用いた場合、それらの被覆により低いエネルギーで直接表面を静電被覆することができ、それによってコロナ効果を減少させ、均一な被覆性を与えることができる。更に、フィブリル充填複合体は、仕上がった複合体が黒い外観を持たないように過剰に着色することができる。被覆は、金属又は成形プラスチック部品の露出した表面上の腐食を防ぐのに役立つ犠牲陽極材料と組合せて用いるのに充分な電気伝導性も有する。プラスチック基体に適用した場合、それら被覆は良好な機械的付着を示し、金属が直接プラスチック上にメッキできるようにする。

抵抗性又は伝導性インクの形のフィブリル充填複合体は更に別の利点を与える。基体上にプリントした場合、インクの抵抗性及びその基体に付着する能力は、基体の折り畳み又は曲げによる劣化を受けない。インクは摩耗及びかき傷に対する抵抗性も有する。伝導性インクの場合、フィブリル充填インクは伝導性充填剤が100%金属粒子(それによって適用し易くなる)であるインクよりも軽く、改良された腐食抵抗を示す。更に、フィブリルによって金属粒子含有伝導性インクの抵抗率を特別な用途や適用に対し細かく調整することができるようになり、それによって金属粒子単独を用いたのでは容易に得ることができない抵抗率値を得ることができる。

#### エラストマー

本発明は、炭素フィブリルがエラストマーマトリックス中に混入された複合体を特徴づけるものである。一つの態様として、それらフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆(即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素)を持たず、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなる形態を有する特徴を持つ。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている(例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる)ことである。これらのフィブリルは、好ましくは100nmより小さく、一層好ましくは3.5~75nm(両数字を含む)の直径を有し、5~100の長さ対直径比を有するのが好ましい。

第二の態様として、それらフィブリルは、結晶黒鉛構造及びフィブリル軸に沿って黒鉛層が魚骨状に配列したものとして定義にされる形態を有する特徴を持つ。そのようなフィブリルの例は、前記スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573及びジラス(Geuss)その他による1986年10月22日に公開された欧州特許出願第0 198 558に記載されている。これらのフィブリルは100nmより小さい直径を有するのが好ましい。

複合体中のフィブリルの量は、抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができるか、又は複合体の物理的性質の少なくとも一つを電氣的に監視検出 (monitor) することができるようにするのに十分な量であるのが好ましい。この量は好ましくはエラストマー100部当たり25部より少なく、一層好ましくはエラストマー100部当たり10部より少ない。しかしマスターバッチ (即ち、最終的複合構造体を製造するために後で付加的エラストマーと混合されるフィブリル充填エラストマー前駆物質) の場合、フィブリルの量はエラストマー100部当たり25部より多いのが好ましい。

好ましいエラストマーマトリックスには、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム (ランダム及びブロック重合体の両方)、ポリイソブレン、ネオブレン、クロロブレンポリブタジエン (シス及びトランス1,4及び1,2-ポリブタジエンの両方)、フルオロエラストマー (例えば、フッ素化ポリエチレン)、シリコーンゴム、及びウレタンエラストマーが含まれる。フィブリルの外に、エラストマーは一種類以上の充填剤、例えば、カーボンブラック、シリカ、又はそれらの組合せを含むのが好ましい。充填剤の全量に対する複合体中のフィブリルの量の比は、少なくとも1:4又はそれ以上 (例えば、1:5、1:6等) である。複合体はタイヤ又はその部品 (例えば、タイヤトレッド又はケーシング)、密封材、溶液、又は接着剤の形態で与えられるのが好ましい。

第三の態様として、本発明は、エラストマーマトリックス中に炭素フィブリルを混入することにより複合体を製造し、然もそのフィブリルの量は抵抗又は誘導加熱を可能にするのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに十分な量であり、前記複合体を抵抗又は誘導加熱して硬化を行わせる諸工程を含むエラストマー硬化法を特徴づけるものである。

第四の態様として、本発明は、エラストマーマトリックス中に電気伝導性添加物を混入することにより複合体を製造し、然もその添加物の量はエラストマーの物理的状態を電氣的に監視検出するのを可能にするのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに十分な量であり、前記複合体の電氣的性質 (例えば固有抵抗) をエラストマーの物理的状態の指標として監視検出する諸工程を含むエラストマーの物理的状態の監視検出方法の特徴づけるものである。この態様の好ましい具体例として、電気伝導性添加物は炭素フィブリルを含む。別の好ましい具体例として、複合体はタイヤの形をしており、そのタイヤの内部圧力が監視検出される。その方法は切れ、裂け、孔の存在についてエラストマー (例えば、コンベアーベルト又はホースの形のものを) を監視検出するのに用いるのも好ましい。

第三及び第四の態様の好ましい具体例として、複合体中のフィブリルの量はエラストマー100部当たり25部より少なく、一層好ましくはエラストマー100部当たり10

部より少ない。好ましいフィブリルは上述のものである。

第五の態様として、本発明は、エラストマー100部当たり少なくとも25部のフィブリルをエラストマー中に分散させることによりマスターバッチを製造し、前記マスターバッチの予め定められた部分に、マスターバッチを製造するのに用いたエラストマーと同じ又は異なったエラストマーを付加的量配合して複合体を製造する諸工程を含むエラストマー複合体の製造方法の特徴づけるものである。好ましくは最終的複合体中のフィブリルの量はエラストマー100部当たり25部より少なく、一層好ましくは10部より少ない。好ましいフィブリルは上で述べたようなものである。マスターバッチの製造中、又は配合工程中、カーボンブラックを複合体に添加してもよい。

第六の態様として、本発明は、エラストマーの機械的性質を改良するのに十分な量の炭素フィブリルをエラストマーマスターバッチ中に混入することを含むエラストマー補強方法の特徴づけるものである。それらフィブリルは、本発明の第一及び第二態様について上で述べたものと同様である。

本発明は、良好な靱性、抗張力、引き裂き強度、クリーム及びダイ膨潤抵抗、及び生の抵抗 (即ち硬化前の強度) を示すフィブリル補強エラストマー複合を与える。それら複合体も、良好な硬化、応力・歪み特性、及び摩耗抵抗 (比較的軟かいエラストマーマトリックスを用いた場合でも) を示し、低い比重を有する。改良された摩耗抵抗により、それら複合体から製造された物品に牽引、ローリング抵抗、及びトレッド摩耗についての有利な均衡を達成することができる。更に、これらの利点は低いフィブリル含有量で達成される。

フィブリルの電氣的性質から更に利点が得られる。フィブリルは電気伝導性なので、それらはエラストマーマトリックスを補強すると同時に、マトリックスを電気伝導性にする二重の機能を果たさせるために用いることができる。電気伝導性複合体は、抵抗又は誘導加熱により硬化することができ、それによって慣用的加熱硬化に屡々伴われていた熱移動及びコスト上昇の問題を回避することができる。電氣的に硬化することができることにより、フィブリル充填複合体を、ゴム・ゴム結合 (例えば、タイヤトレッドをタイヤケーシングに結合する場合)、ゴム・金属結合、及びゴム・セラミック結合を形成するような種々の結合操作、及びタイヤ及びコンベアーベルトの如き製品のゴム補修系統での接着剤として特に役立つものにする事ができる。

複合体の電気伝導性は、ゴムチューブ、タイヤ、トレッド、及び関連製品の押出しの如き用途でも有用である。更に、それら複合体は部分的に電氣的に硬化して、複合体に付加的形状安定性を与えることができる。本発明は、内部圧力の如き複合体の物理的変化を電氣的に監視検出することができる設計製品も可能にする。例え



ば、タイヤ、空気スプリング、ホース又はコンベアーベルトの状態を感嘆に且つ効果的に監視検出することができる。

#### 摩擦材料

第一の態様として、本発明は、カーボンフィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料から製造されたブレーキ又はその部品を特徴づけるものである。

第二の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料から製造されたクラッチ又はその部品を特徴づけるものである。

第三の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料から製造された自動変速円盤又はその部品を特徴づけるものである。

第四の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料の形の複合体を特徴づけるものである。

好ましい具体例として、フィブリルの量は20重量%（樹脂に基づく）に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは5～10重量%である。

フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を持たないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。この形態を有し、黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基（例えば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、又はアミド基）、又はそれらの誘導体（例えば、スルフヒドリル、アミノ、又はイミノ基）に結合されているフィブリルであるのも好ましい。

好ましいマトリックス材料は、炭素及び熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂である。一種類以上の付加的充填材を同様に添加するのも好ましい。好ましい充填材の例には、金属、ガラス、セラミック、炭素、又はポリアラミド繊維、又は黒鉛、粘土、硫酸バリウム、珪藻土、シリカ、マグネシア、ベリリア、アルミナ、炭化珪素、炭酸硼素、二酸化チタン、又はカーボンブラックの如き粒状物が含まれる。摩擦材料に好ましい用途の例には、クラッチ、自動変速円盤、及びブレーキ（例えば、ブレーキパッド及びシューズのための裏打）が含まれる。

フィブリル含有複合体から製造された摩擦材料から製

造された物品は、良好な摩擦特性及びフェード（fade）抵抗を示す。これらの性質は上昇させた温度で維持され、そのような温度に屢々かけられる、野外乗り物、レーシングカー、装甲車、及び自動車のディスクブレーキを含めた仕事量の大きな用途に特に有用な品質である。更に、それら摩擦材料は上昇させた温度での剥離及び亀裂に対する抵抗性を有する。

#### 混成複合体

本発明は、第一の態様として、一次繊維補強剤と、その一次補強剤に対し無作為的に配向し、マトリックス全体に亘って均一に分散した二次補強剤とを混入したマトリックスを含む混成複合体を特徴づけるものである。

好ましい具体例として、一次補強剤の平均直径は二次補強剤の平均直径の少なくとも10倍、一層好ましくは少なくとも100倍の大きさである。マトリックス中の二次補強剤により形成される凝集物の殆どは好ましくは10  $\mu$  m以下、好ましくは0.5  $\mu$  m以下である。

二次補強剤には好ましくは炭素微細繊維（即ち、1  $\mu$  mに等しいか又はそれより小さな直径を有する炭素繊維）、ウイスキー（即ち、単結晶繊維）、細断繊維（即ち、長さが1/16～2inの程度の不連続繊維）、及び粒状材料、例えばシリカ又はカーボンブラックが含まれる。炭素フィブリル、好ましくはフィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管である炭素フィブリルも好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を持たないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）の直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。マトリックス中に混入された二次補強剤の量は、好ましくは20体積%に等しいか又はそれより少なく、1～10体積%であるのが一層好ましい。

好ましい一次補強剤には連続的繊維が含まれる。好ましい連続的繊維の例には、炭素、ガラス、セラミック（例えば、硼素、アルミナ、又は炭化珪素）、及びポリアラミド（例えばケブラー（Kevlar））繊維が含まれる。これらの繊維は、織り、偏み、撓縮にかけてあってもよく、或は直線状でもよい。連続的繊維と同じ種類の材料から作られた不連続繊維を含む一次補強剤も好ましい。

好ましいマトリックス材料には、有機熱硬化性及び熱可塑性樹脂が含まれる。好ましい熱硬化性樹脂の例には、エポキシ、ビスマレイミド、ポリイミド、及びポリエステル樹脂が含まれる。好ましい熱可塑性樹脂の例に

は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド（例えばナイロン）、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエーテル エーテル ケトン、ポリエーテル スルホン、ポリエーテルイミド、配向ポリエチレン、液晶重合体、及び反応射出成形樹脂が含まれる。他の好ましいマトリックス材料には、無機重合体（例えば、ガラスの如き重合体無機酸化物）、金属（例えば、アルミニウム又はチタン合金）、セラミック（例えば、ポर्टランドセメント又はコンクリート）、及び炭素が含まれる。

第二の態様として、本発明は、一次繊維補強剤及び二次繊維補強剤が混入され、前記一次補強剤が前記二次補強剤の平均直径の少なくとも1000倍の平均直径を有するマトリックスを含む混成複合体を特徴づけるものである。

第二の態様の好ましい具体例として、二次補強剤はマトリックス中に均一に分散され、一次補強剤に対し無作為的に配向されている。好ましい二次補強剤は上述の如き炭素フィブリルである。好ましいマトリックス材料、一次補強剤、凝集物粒径、及び二次補強剤の量は上述の通りである。

本発明は、混成複合体を製造する方法も発明として特徴づけるものである。

本発明は、一次補強剤だけを含有する複合体では得ることができない性質を有する混成複合体を与える。二次補強剤は一次補強剤に対し無作為的に配向され、マトリックス中に均一に分散されている（マトリックス全体に亘って凝集物粒径が小さいことにより測定される）ので、一次補強剤よりもむしろマトリックスによって通常支配されている横方向及び内部層状性が改良される。更に、二次補強剤は一次補強剤よりも実質的に小さいので、それをマトリックス中に混入しても一次補強剤の性質を損なうことはない。更に、一次補強剤の層間ではなく、マトリックス全体に亘って二次補強剤を分散させることにより、一次補強剤の織り目或は積層の破壊或は変形を避けることができる。

他の特徴及び利点は、好ましい態様についての次の記載及び請求の範囲から明らかになるであろう。

好ましい具体例についての記述

最初に図面について簡単に述べる。

図面は本発明を具体化した二次元的混成複合体の概略的断面図である。

配合方法

複合体は次のようにして製造されるのが好ましい。マトリックス材料及び一種類以上の充填剤を、粉末粉碎に慣用的に用いられている型の攪拌ボールミル中に入れる。ミル中でこれらの材料を機械的回転子の攪拌作用による剪断力と、攪拌中ミルに添加される粉末粉碎用に慣用的に用いられている種類の粒状粉碎媒体による衝撃力との両方にかける。粉碎操作が終わったならばそれらの

粒状物を除去する。しかし、金属及びセラミックマトリックスの場合には、マトリックス自身（それらは粉末の形で添加されている）が衝撃力を生ずることができるので、別の粉碎媒体を添加する必要はない。

粘度調節剤を粘稠なマトリックス・充填剤混合物に添加し、その固有の粘度を粉碎が容易になるのに充分な低い値まで低下させる。粘度調節剤は、マトリックス材料が高分子量の熱可塑性又は部分的に硬化した熱硬化性樹脂である場合には特に有用である。適切な粘度調節剤の例には、水、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、イソプロパノール、又は鉱油の如き溶媒が含まれる。ミル掛け操作に続き、例えば、真空乾燥、水蒸気追い出し、又は冷凍乾燥により溶媒を除去する。粘度調節剤はミル掛けが終わった時マトリックス又は充填剤の一部になるような材料でもよい。そのような調節剤の例には、ミル掛け時マトリックス材料と化学的に反応する反応性希釈剤と呼ばれる単量体（例えば、スチレン、トリアリルシアヌレート、ジアリルシアヌレート、多官能性アクリレート、及びジビニルベンゼン）が含まれる。粘度調節剤はマトリックス中に組み込まれてもよい。そのような場合には粘度調節剤はマトリックスの製造中例えば、溶液重合SBRの溶液及び重合反応から得られる熱可塑性物の溶液中に存在していてもよい。

適当な充填剤には不連続繊維（例えば細断ガラス又は炭素繊維）、ウィスカー（例えば、炭素又は炭化珪素ウィスカー）、粒状繊維（例えば、シリカ又はカーボンブラック）、炭素フィブリル、又はそれら充填剤のいずれか又は全ての組合せが含まれる。好ましくは、充填剤の平均直径（即ち、充填剤を構成する個々の粒子又は繊維の直径）は1  $\mu$ 以下の程度である。好ましいフィブリルは、小さな直径（好ましくは3.5~75nm）及びフィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。それについてはテネット（Tennent）による米国特許第4,663,230号；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,675；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,676；スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149,573；及びマンデビル（Mandeville）その他による米国特許出願Serial No. 285,817に記載されている。これらのフィブリルは前期特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。好ましいマトリックス材料には、上の本発明の開示で記述したように、金属及びセラミック（例えばガラス）粉末、及び有機マトリックス、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂が含まれる。炭素フィブリル充填エラストマーの製造は、本願と同時に出版され、本願と同じ譲受人に譲渡されているバーバー（Barber）その他による

「フィブリル充填エラストマー」と題する米国特許Serial No. 386, 828に記載されており、それは参考のため全体的にここに入れてある。熱可塑性樹脂の場合、複合体は、樹脂及び充填剤を攪拌ボールミル中に入れ、次にドライアイスミルに添加し、樹脂が脆い固体に変化する温度又はそれに近い温度まで内容物を冷却することにより製造されるのが好ましい。この形で樹脂はミル掛けで一層容易に粉碎され、一層均一な分散物を生ずる。ドライアイスはミル掛けで蒸発し、従って、最終的分散物中に全く残らない。

ミル掛け時間によって充填剤凝集物の最終的大きさ、従って分散度が決定され、それは今度はその複合体が目

的とする最終用途に依存する。例えば、伝導性網状組織を確立する内部粒子間接触を必要とする電気的用途では、凝集物が強度低下欠陥として働く機械的用途の場合よりも大きな凝集物を許容することができる。

炭素フィブリル（上述の如く製造されたもの）がステレン・ブタジエンゴム（SBR）マトリックス中に分散された複合体を、上述の攪拌ボールミル法を用いて製造し、その性質を、慣用的内部混合及びボールミル配合法を用いて製造したフィブリル補強SBRマトリックスと比較した。表1に示したそれらの結果は、攪拌ボールミルを用いて製造した複合体の方が優れた性質を有することを示している。

表 I

性質	ロールミル	ボールミル
最終抗張力 (MPA)	6.7	10.1
破断時伸び (%)	255	395
延伸時モジュラス (MPa)		
100%	2.8	3.1
200%	5.2	5.4
300%	---	7.5
硬度 (IRHD)	64	64
トラウザー (Trouser) 裂け (KN/M)	5.4	6.0
リング疲労 (破損までのキロサイクル)	12	40

表 I (続き)

性質	ロールミル	ボールミル
DIN 摩耗:		
損失 (mm <sup>3</sup> )	203	189
指数	95	102
熱蓄積 (°C)	70	65
抵抗率 (Ωcm)	2190	42

その配合方法は、本願と同時に出版され、本願と同じ譲受人に譲渡されているクリーハム (Creahan) その他による「混成複合体」と題する米国特許Serial No. 386,822 (それは参考のため全体的にここに入れてある) に記載されている混成複合体のためのプレプレグ (prep reg) を製造するのに用いることもできる。

#### 静電的外側被覆のための複合体

次の実施例により、炭素フィブリルが混入されたシート状成形用配合物 (SMC) 複合体、ばら状成形用配合物 (BMC) 複合体、及び反応射出成形 (RIM) 複合体を記述する。好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4,663,230号; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,675; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,676; スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149,573; マンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285,817に記載されているように、小さな直径 (好ましくは3.5~75nm)、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

#### 実施例1-RIM

フィブリル含有RIM複合体は、慣用的RIM処理装置を用いて製造される。そのような装置は、典型的には材料調整系、高压計量導入系、混合ヘッド、型、及び型操作台を有する。

材料調整系は、複合体を製造するための反応物を保持するタンク (各反応物は別々のタンクに保存されている)、タンク全体に亘って均一な温度及び組成条件を維持するための攪拌器、及び反応物中に溶解したガスの適正な水準を維持するための温度制御系を有する。フィブリルは、最終的成形製品中に1~4重量%のフィブリルを与えるのに充分な量で一種類以上の反応物と予め混合されているのが好ましい。付加的タンクには、任意の付加的補強剤、例えば細断ガラス繊維と同様、顔料及び触媒の如き添加物が保存されている。好ましい反応物には、ポリオール及びポリイソシアネート (ポリウレタンマトリックスを製造するため) 及びポリアミン及びポリイソシアネート (ポリ尿素マトリックスを製造するため) が含まれる。

典型的には、例えば軸方向又は径方向の高压ピストンポンプ又はランス (lance) 変位シリンダーからなる計量系は、反応物、フィブリル、及び付加的充填剤の適切な量を混合ヘッドへ計量して導入する。混合ヘッドは、例えば1500~3500psiの圧力で直接衝突させることにより反応物と充填剤が混合される室を有する。混合が完了した時、その混合物を型へ移し、そこで反応物を重合さ

せて最終的部品を形成する。適当な型構造体には、機械加工された鋼又はアルミニウム、鋳造アルミニウム、カークサイト (kirk site)、スプレー金属、又は電気メッキ板、及び充填エポキシ樹脂が含まれる。重合中の典型的な型内部圧力は25~100psiである。成形温度は、当業者には容易に分かるように、用いられる特定の反応物によって変化する。ポリウレタン形成反応物の場合、型温度は約130°F (±70°F) である。型操作台は型を配向させ、型内部圧力に耐える締止力を与え、型を開閉し、仕上げ部品の取り出し、清浄化、及び次の成形操作のための準備をするために型を配置する。

フィブリル含有RIM複合体は、種々の工業的及び消費者用成形製品に有用である。それらは自動車、トラック、又はバスの自動車部品、例えばバンパー、内装部品、計器板、一体的窓密封剤、ハンドル、ひじ掛け、保護覆い、車体パネルに特に有用である。それら部品は使用する前に被覆される。カーボンフィブリルを混入することにより、それら部品は静電被覆することができ、その製造を金属部品の処理と両立させることができる。

#### 実施例2-SMC

フィブリル含有SMC複合体を慣用的SMC処理装置を用いて製造した。連続的ベルト又はベルトを持たないこの装置は、典型的には混合系、ペースト計量導入系、圧搾系、及び取り出し系を有する。

混合系では、未硬化樹脂 (典型的には、不飽和熱硬化性ポリエステル又はエポキシ樹脂であり、それらは熱の適用によって硬化する) 及び触媒、充填剤、濃化剤、離型剤、顔料、熱可塑性重合体 (例えば、成形中の収縮を最小にするためにポリ塩化ビニル重合体及び共重合体、及びポリエチレン粉末)、難燃剤、及び紫外線吸収剤の如き添加物を配合して、シートに形成するのに適した柔らかい練り状物の粘度を有するペーストにする。そのペーストも炭素フィブリルを含有する。混合系はバッチ、バッチ/連続、又は連続式のものでよい。

ペーストを混合系からペースト貯槽へ移し、調節可能なドクターブレードを使用して上方及び下方プラスチック (例えばポリエチレン) キャリヤーフィルム上へ予め定められた厚さのペーストに計量して形成する。ドクターブレードの高さは最終的SMC複合体中の樹脂ペーストの量を決定する。2枚のペースト被覆シートの間には補強剤、例えば、細断ガラス糸、又は連続的ガラスロービングを適用してサンドイッチ状のものを形成する。付加的炭素フィブリルをこの段階で添加してもよい。炭素フィブリルの全量 (即ち、ペーストの配合中に添加したフィブリルと、ペースト被覆シートに直接適用したフィブリルとの合計) は、樹脂に基づいて1~4重量%であるのが好ましい。

圧搾機はそのサンドイッチ状のものを圧搾して、樹脂ペーストがフィブリル及び他のすべての補強剤を濡らすようにする。典型的には、圧搾機は一連の鋸歯状鋼ローラ

一又は2本ワイヤーメッシュベルト圧搾機構からなる。次に圧搾機から出てきたシートを、例えば巻取りターレットにより取り上げ、ロールに形成する。複合体の完全なロールが出来たならば、シート（典型的には、2～5ft幅）を切り取り、第二巻取りターレットへ移す。次にロールがほどけないようにテープで止め、紫外線又は湿分による汚染を防ぐため蒸気障壁套管を適用する。そのロールを約85～90°Fに維持した熟成室中で約1～7日間貯蔵し、均一で再現性のある成形用粘度を与える。次にシートを切断し、例えば、圧搾又は嵌合ダイス成形を用いて希望の部品に成形する。

このようにして製造された成形部品は種々の用途に有用である。自動車工業では、それらは加熱及び通風装置の部品、ボンネット、トランク、側壁板、フェンダー、屋根板、フェンダー延長部分を含む前端板、ヘッドランプ及びグリルのための取付け部材、及びトラックのための運転台部品（例えばフード）として有用である。成形複合体は電氣的スイッチギア容器、電気ドリルの如き手動電力工具のための容器、空調機及び皿洗い機の如き器具のための容器としても有用である。フィブリル含有RIM複合体の場合のように、それら部品を静電的に被覆することができる。

#### 実施例3—BMC

フィブリル含有BMC複合体は慣用的BMC処理装置を用いて製造される。典型的には、この装置は二つの混合機からなる。第一の混合機、例えば簡単なプロペラ型又はペイント工業で用いられている種類の溶解器又は分散器を用いて、樹脂（例えば、SMC複合体の場合のように不飽和熱硬化性ポリエステル又はエポキシ樹脂）と、粒状充填剤、離型剤、着色剤、触媒、濃化剤、低プロファイル（profile）添加物とを混合する。炭素フィブリルを樹脂混合物へ添加するのも好ましい。成分をよく混合して、樹脂全体に添加物及びフィブリルを分散させる。得られた混合物を次に第二高負荷混合機、例えば固練り混合機又は二軸混合機へ移し、ガラス繊維（細断糸又は細断スパンロービングの形をしている）、アスベスト、サイザル麻、及び有機繊維の如き付加的補強剤を添加する。付加量の炭素フィブリルはこの時に添加してもよい。炭素フィブリルの全量（即ち、両方の混合段階中で添加したフィブリルの合計）は樹脂に基づいて1～4重量%である。

第二混合機により、得られる混合物がパテの粘度を持つようになるまで成分を混合する。次にそのパテを熟成する（例えば、77°Fで約4時間）。熟成が完了した時、そのパテを直接形成するか、又は必要になるまで密封冷凍プラスチック袋中に保存する。パテは取扱い及び保存をし易くするため、熟成前に棒又は丸太状の形に押出してもよい。

フィブリル補強BMC前混合物を、慣用的熱硬化成形法、例えば、圧搾、転移、又は熱硬化射出成形を用い

て、型の細部にまで前混合物を流入させるのに十分な圧力で成形する。典型的な成形圧力は約100～1500psiの範囲である。成形された部品はSMC成形部品と同じ多くの用途で有用である。付加的な用途には、自動車のヒーター容器及び関連する導管が含まれる。RIM及びSMC成形部品と同様に、BMC成形部品を、電気伝導性下地被覆を前以て適用することなく、静電被覆することができる。

上述の実施例の外に、フィブリルを多くの種類のマトリックス（例えば、熱可塑性及び熱硬化性マトリックスの如きもの）の中へ混入し、得られた複合体に、直接表面を静電被覆することができる十分な電気伝導性を与えることができる。

#### 伝導性被覆及びインク

##### A. 粉末及び液体被覆

粉末及び液体被覆の両方共、炭素フィブリルが混入された重合体結合剤からなる。粉末被覆に好ましい結合剤には、次の熱硬化性樹脂が含まれる：ウレタン、ポリエステル、エポキシ、エポキシ、ポリエステル、ポリエステル、トリグリシジル、イソシアヌレート、及びウレタン又はエポキシ型ポリエステル。適切な熱可塑性樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド（例えばナイロン）、ポリ塩化ビニル、及び熱可塑性ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート）が含まれる。結合剤の分子量は、それが室温で固体になるように充分高いものである。液体被覆の場合、好ましい樹脂は熱可塑性ポリエステル及びポリウレタンである。結合剤の分子量は、それが室温で液体であるように充分低いものである。

電気伝導性被覆を形成するためには、1～4%（樹脂の重量に基づく）の炭素フィブリルを結合剤中に混入するのが好ましい。そのような含有量は、被覆が適用される誘電体部品（例えばプラスチック）の外側被覆を直接静電的に形成するのに充分な量である。適用後のこのような被覆の抵抗率は典型的には $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以下の程度である。

好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4,663,230号；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,675；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,676；スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149,573；マンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285,817；及びマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、小さな直径（好ましくは3.5～75nm）、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

それら被覆は、結合剤、フィブリル、及び顔料の如き添加物を剪断混合で一緒にすることにより製造される。混合が完了した時、それら被覆を直接金属又は成形プラスチック部品に適用するか、又は必要になるまで保存する。

被覆は、自動車本体パネルの如きシート成形用配合物(SMC)及びばら状成形用配合物(BMC)圧搾成形部品に、型中で静電的に適用される。被覆した部品は次にそのまま用いるか、又は第二被覆、例えば仕上げ被覆を表面に静電被覆する。どちらの場合でも、被覆を電気伝導性にするために結合剤にフィブリルを添加することによって直接表面を静電被覆することができる。

#### B. インク

抵抗性及び伝導性インクのための好ましい重合体結合剤は、熱硬化性エポキシ樹脂及び熱可塑性ポリエステル樹脂(例えば、ポリエチレン テレフタレート)である。インクは溶液又は溶媒分散物の形で与えられてもよい。

好ましいフィブリルは、粉末及び液体被覆の場合について上で述べたものである。結合剤中に混入されたフィブリルの量は、希望の抵抗率水準の関数であり、それは今度はそれらインクが目的とする用途に依存する。一般に、 $10^{-2}$ ~ $10^6 \Omega \text{cm}$ の範囲の抵抗率を有する抵抗性インクの場合、1~30重量%のフィブリルが混入される。例えば、金属箔の存在により比較的低い抵抗率を既に有する伝導性インクの場合、インクの抵抗率を細かく調節するのにフィブリルが用いられ、銀箔の量を調節することだけでは得ることができないか又は実際のでない抵抗率の値を得ることができるようになる。従って、フィブリルの混入量は、銀充填結合剤の抵抗率及び目的抵抗率の値に依存する。一般に20~50重量%のフィブリルが、 $1 \Omega \text{cm}$ よりも大きな抵抗率を有する銀充填結合剤の抵抗率を $1 \Omega \text{cm}$ より小さい値に低下させるために混入される。

伝導性粉末及び液体被覆について上で述べたのと同じ手順を用いてインクが製造される。それらを次にプリント回路基板の如き基体、又はそのような基体のための使い捨てドナー(donor)シートの上に慣用的スクリーンプリント法によりスクリーンプリントして抵抗器(抵抗性インクの場合)又は電子部品を接続するための伝導性線路(伝導性インクの場合)を形成する。インクの一定した伝導性のため、レーザー切削を行う必要はなく、多層成形回路板にそれらインクを用いることができる。

#### エラストマー

フィブリルをエラストマー マトリックス中に分散させることにより複合体を製造する。好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4,663,230号;テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,675;テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,676;スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149,573;マンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285,817、に

記載されているように、小さな直径(好ましくは3.5~7.5nm)、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。好ましいエラストマー マトリックスには、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(ランダム及びブロック共重合体の両方)、ポリイソプレン、ネオプレン、クロロプレン、ポリブタジエン(シス及びトランス1,4及び1,2-ポリブタジエンの両方)、フルオロエラストマー(例えば、フッ素化ポリエチレン)、シリコンゴム、及びウレタンエラストマー(例えば、スパンデックス(Spandex))が含まれる。

低いフィブリル含有量が好ましい。一般にエラストマー100部当たり1~10部のフィブリルが添加される。カーボンブラック及びシリカの如き充填剤も添加してよい。好ましくは各1部のフィブリルに対し4部の充填剤が用いられる。

フィブリル充填エラストマー複合体を製造するのに用いられる特別な配合方法は、求められる最終的性質、エラストマー マトリックスの種類、必要な分散度、及びフィブリルの外に添加される充填剤の種類に依存する。例えば、別々に添加される補強剤が存在しない場合でも、かなりの強度値を有する天然ゴムの如きゴム マトリックスの場合には、バンバリー及び二軸ロールミルの如き慣用的配合装置を用いて複合体を製造することができる。しかし、高度に均一な分散が望まれる場合、ボールミルの如き方法を用いてフィブリルを先ず粉砕する。よく分散した混合物を得るための特に有効な方法は、本願と同時に出版され、本願と同じ譲渡人に譲渡されているクリーナム(Creehan)による「均一な分散物の製造」と題する米国特許出願Serial No. 386,912(その記載は参考のため全体的にここに入れてある)に記載されているように、フィブリル、エラストマー マトリックス、及び任意の他の充填剤を低粘度添加剤(例えば、油又は液体溶媒)及び粉砕促進材(例えば、研磨材粒子)と一緒にし、スラリーを形成し、次にそのスラリーを高速度で、例えば攪拌ボールミル又は摩滅機中で攪拌することを含んでいる。粘度調節剤もマトリックスに、例えば、溶液重量SBRの場合に添加してもよい。攪拌が完了したならば、例えば、真空乾燥、水蒸気追い出し、又は冷凍乾燥により溶媒を除去することができる。次に混合物をそのまま成形するか、又は例えばバンバリー又は二軸ロールミルでさらに高剪断混合にかけ、それから成形してもよい。

配合中、フィブリルの量は最終的複合体中の希望のフィブリルの量に合うように選択され、エラストマーマト

リックスに直接添加してもよい。しかし、フィブリル充填複合体を次のようにして製造してもよい。エラストマーと多量(25部)のフィブリルとを先ず一緒にし、マスターバッチを形成する。次に、最終的複合体中の目的とする量(例えば5~10部)のフィブリルが得られるように計画した適当な量のマスターバッチを、上述の如き付加的エラストマーと混合し、最終的複合体を形成する。それら複合体を、慣用的エラストマー成形法を用いて熱の適用又は抵抗又は誘導加熱により種々の物品に成形することができる。特に有用な物品には、タイヤ、及びトレッド及びケーシングの如きタイヤ物品、密封剤、及び振動吸収材が含まれる。未硬化複合体は、接着剤及び結合剤として、例えば、タイヤ及びコンベアーのための補修配合物として有用である。接着剤は誘導又は抵抗加熱によその場で硬化することができる。フィブリル充填エラストマーから製造された物品の物理的性質(例えば、タイヤの空気圧)を電氣的に監視検出することができる。

上述の炭素フィブリルの外に、例えば、ジアス(Geuss)その他による1986年10月22日に公開された欧州特許出願第0 198 558に記載されているような、結晶黒鉛構造及びフィブリル軸に沿って黒鉛層が魚骨状に配列したものとして定義にされる形態を有するフィブリルも適切である。これらのフィブリルは少なくとも5nmの直径を有する単結晶金属粒子触媒(例えば鉄)上に炭化水素ガスを250~800℃の温度で蒸着させることにより製造される。

#### 摩擦材料

好ましい摩擦材料は、炭素フィブリル及び他の充填剤が混入された有機樹脂結合剤を含む。成分の相対的量は、摩擦材料が目的とする特定の用途に依存する。例えば、フェード抵抗及び停止力が問題になる大きなトラックのためのブレーキシューズの如き高負荷用途の場合には、自動車の円盤ブレーキパッドに比較して一層多量のフィブリルが用いられるであろう。典型的には、フィブリルの量は、樹脂に基づき組成物の20重量%迄である。

樹脂結合剤は、使用中に遭遇する上昇した温度に耐えることができないなければならない。フェノール樹脂は、熱劣化に対する抵抗が優れており、比較的成本が低いので好ましい。フィブリルの外に好ましい充填剤には金属(例えば真鍮)繊維、ポリアラミド繊維(例えば、E. I. デュポン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーから市販されているケブラー繊維)、珪藻土及び硫酸バリウムの如き鉱物充填剤、黒鉛、及び細断炭素繊維が含まれる。フィブリルを混入することにより、これらの添加物の量を慣用的摩擦材料組成物に比較して少なくすることができる。

好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4, 663, 230号; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 675; テネットその他による米国特許出願Serial

No. 871, 676; スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573; 及びマンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285, 817、に記載されているように、小さな直径(好ましくは3.5~75nm)、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351, 967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

摩擦材料は、樹脂、フィブリル、及び他の添加物を剪断力の下で乾式混合し、次に得られた混合物を上昇させた温度で慣用的熱硬化成形法、例えば、圧搾又は組合せダイ成形を用いて成形することにより製造される。フェノール樹脂中に8重量%の炭素フィブリル(上述の如き)を含み、金属繊維、珪藻土、硫酸バリウム、ケブラーポリアラミド繊維、黒鉛、及び炭素繊維も含んでいる摩擦材料を、円盤ブレーキ裏打板の形に製造した。それらブレーキは、フィブリルを含まない組成物に比較して低いフェード〔ダイノメーター(Dynamometer)試験により測定して〕を示し、高温で改良された摩擦を示した。それらブレーキは高温(750°F)で亀裂及び剥離に対し改良された抵抗性も示した。

#### 混成複合体

好ましい混成複合体は、一次補強剤が約1~10μmの程度の平均直径を有する連続又は不連続繊維からなり、二次補強剤が炭素フィブリルからなる複合体である。好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4, 663, 230号; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 675; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 676; スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573; 及びマンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285, 817、に記載されているように、小さな直径(好ましくは3.5~75nm)、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351, 967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

複合体は、一方向性複合体(即ち、一次補強剤が個々の連続的繊維で、それらの全てが互いに平行に配列されており、そのためそれらがマトリックスを主として一方向にだけ補強されている複合体)、一方向性テープ又は織物の二次元的層状体又は積層体(即ち、一次補強剤が連続的繊維で、単一の面内でマトリックスを二つ以上の方向で補強している複合体)、多次元的層状体又は積層体(即ち、連続的繊維による補強が単一の面に限られて

いない複合体)、及び不連続繊維補強等方性複合体(即ち、一次補強剤としての不連続繊維、例えば、細断ガラス又は炭素繊維、又は炭素ウィスカーがマトリックス全体に互って無作為的に配向し、均質な補強を与えている複合体)でもよい。熱硬化性樹脂は、一次補強剤が連続的繊維である場合に好ましいが、熱可塑性と熱硬化性樹脂の両方は不連続繊維の場合に適切である。

。図面は、一次補強剤繊維14及び炭素フィブリル16の層でエポキシマトリックス12が補強された二次元的織物積層体10を示している。一次繊維12はポリアクリロニトリル系炭素繊維である。一次繊維の各層は単一の面内で二つの相互に直角な方向に織られてエポキシマトリックス12を補強している。炭素フィブリル16はマトリックス12全体に互って均一に分散しており、一次繊維14に対し無作為的に配向している。

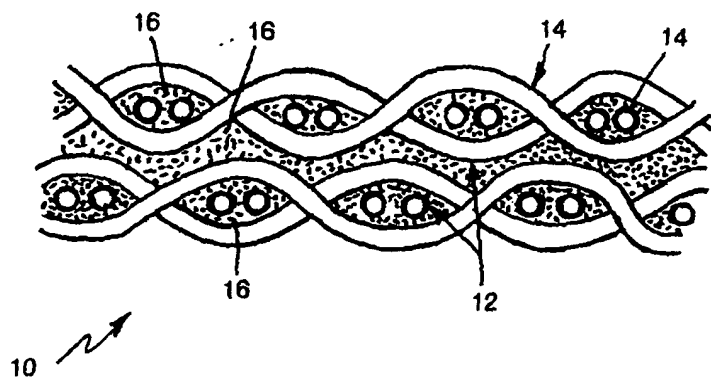
複合体は次のようにして製造される。樹脂(混合し易くするため、粘稠な液体、ペースト、又は熔融物の形をしている)全体にフィブリルを分散させてプレプレグを形成する。フィブリル凝集物の大部分が $0.5\mu\text{m}$ より小さい平均直径を有するよく分散したプレプレグを得るための特に有効な方法は、本願と同時に出版され、本願と同じ譲受け人に譲渡されているクリーハムによる「均一な分散物の製造」と題する米国特許出願Serial No. (その記載は参考のため全体的にここに入れてある)に記載されているように、フィブリル、マトリックス、及び任意の他の充填剤を低粘度添加剤(例えば、油又は液体溶媒)及び粉碎促進材(例えば、グリット粒子の如き研磨材粒子)と一緒にし、スラリーを形成し、次にそのスラリーを高速度で、例えば攪拌ボールミル又は摩滅機中で攪拌することを含んでいる。攪拌が完了したならば、例えば、真空乾燥、水蒸気追い出し、又は冷凍乾燥により溶媒を除去することができる。もし一次補強剤が不連続繊維であるならば、それらをフィブリルと一緒に樹脂に添加することができる。もし一次補強剤が連続的繊維であるならば、樹脂・フィブリル混合物を慣用的含浸法を

用いて一次補強剤に適用し、樹脂・フィブリル混合物が一次補強剤を適切に濡らすように注意を払う。次に複合体を慣用的成形法を用いて成形及び硬化する。図面に示された複合体は次のようにして製造された。

9部のN,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンビスベンゼンアミン(チバ・ガイギー社からMY720エポキシとして市販されている)、1部のビスフェノールAとエピクロロヒドリン(チバ・ガイギー社からGY6010エポキシとして市販されている)、及び5部の4,4'-ジアミノジフェニルスルホン硬化剤(チバ・ガイギー社からHT976硬化剤として市販されている)を、或る体積の炭素フィブリル(前記スナイダーその他による出版に記載されているようにして製造されたもの)と、フィブリルが樹脂全体に互って均一に分散するまで攪拌ボールミルを用いて(前記クリーハムの出版に記載されているようにして)混合した。製造した試料のフィブリルの体積分率は全樹脂含有量に基づき $0.01\sim 0.05$ の範囲にあった。次に混合物を、織ったポリアクリロニトリル系炭素繊維織物[ $24\times 23(\pm 1)$ のヤーン数及び10.7オンス/平方ヤード( $\pm 1$ )の面積密度を有するセリオン(Celion)3Kヤーンのテクニウィーブ(Techniweave)8ハーネス・サテン織物(Harness Satin Weave)8HSスタイル3K-175-8H]の6枚重ね積層体に手で適用した。複合体織物の体積分率は $0.60\pm 0.02$ であった。得られた複合体を次に成形し、硬化し、最終的複合構造体を形成した。フィブリルの体積分率が0.025である複合体の諸性質を測定し、フィブリルを含まない対照試料と比較した。それらの結果は無作為的に配向した均一に分散したフィブリルは、圧縮強度、短距離剪断強度、面内剪断強度、トランス層抵抗率の如きマトリックス主導型特性、及び曲げ強度及びモジュラスの如きマトリックス成分主導型特性を、引張り強度及びモジュラスの如き連続繊維主導型特性を阻害することなく、改良することを示していた。

他の態様は次の請求項の中に含まれている。

【第1図】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C 0 8 J 5/18

C 0 8 L 101/16

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

C 0 8 L 101/00

// B 2 9 K 105:06

(31) 優先権主張番号 3 8 6, 9 1 2

(72) 発明者 クリーハン, ロバート, ディー,

(32) 優先日 平成1年7月27日(1989. 7. 27)

アメリカ合衆国02174 マサチューセッ

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

ツ州アーリントン, サザーランド ロー

(31) 優先権主張番号 3 8 6, 8 2 2

ド 66

(32) 優先日 平成1年7月27日(1989. 7. 27)

(72) 発明者 スナイダー, カール, イー,

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

アメリカ合衆国44224 オハイオ州シル

(31) 優先権主張番号 3 8 6, 8 2 9

バー レイク, シルバービュー ドライ

(32) 優先日 平成1年7月27日(1989. 7. 27)

ブ 2978

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(56) 参考文献 特開 昭60-125612 (J P, A)

(31) 優先権主張番号 3 8 6, 8 2 8

特開 昭58-201829 (J P, A)

(32) 優先日 平成1年7月27日(1989. 7. 27)

特開 昭55-157672 (J P, A)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

特開 昭56-107053 (J P, A)

(72) 発明者 バーバー, ジェームス, ジェイ,

特開 昭62-299412 (J P, A)

アメリカ合衆国02174 マサチューセッ

特開 昭54-8251 (J P, A)

ツ州アーリントン, キムボール ロード

特開 昭61-218669 (J P, A)

24

特開 平3-55709 (J P, A)

特表 昭62-500943 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, D B 名)

C08K 7/06

C09D 11/00

【管理番号】第1054920号

【総通号数】第28号

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】特許決定公報

【発行日】平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

【種別】異議の決定

【異議申立番号】異議2000-73907 (P2000-73907/J7)

【異議申立日】平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

【確定日】平成13年11月5日 (2001. 11. 5)

【審決分類】

P1652. 113-YA (C08K)

P1652. 121-YA (C08K)

P1652. 532-YA (C08K)

P1652. 534-YA (C08K)

【異議申立件数】1

【訂正明細書】有

(73) 【権利者】

【氏名又は名称】ハイブリオン カタリシス インターナショナル インコーポレイテッド

【住所又は居所】アメリカ合衆国02173 マサチューセッツ州, レキシントン, スプリング ストリート  
128

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】浅村 皓

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】浅村 肇

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】歌門 章二

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】木川 幸治

【異議申立人】

【氏名又は名称】村戸 良至

【住所又は居所】東京都中野区中央5-13-1-409

【事件の表示】

特許第3034027号「複合体及びその製造方法」の請求項1ないし6、8ないし12、14ないし17、  
22、33、34、36、44、49に係る特許に対する特許異議の申立てについて、次のとおり決定する。

【結 論】

訂正を認める。

特許第3034027号の請求項1ないし47に係る特許を維持する。

【理 由】

[1] 手続きの経緯

本件特許第3034027号発明は、平成2年7月26日に特許出願され平成12年2月18日にその特許権  
の設定登録がなされ、その後、村戸良至より請求項1～6、8～12、14～17、22、33、34、36、  
44及び49に係る発明に対して特許異議の申立てがなされ、取消理由通知がなされ、その指定期間内である平  
成13年8月6日に特許異議意見書と共に訂正請求書が提出され、再度取消理由通知がなされ、その指定期間内  
である平成13年9月28日に訂正請求書が提出されると共に平成13年8月6日付け訂正請求は取り下げられ  
たものである。

## 〔2〕訂正請求についての判断

## 1. 訂正事項

## 訂正事項 a

請求項2中の「ポリマー樹脂マトリックス」を『ポリマー樹脂マトリックス（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）』と訂正する。

## 訂正事項 b

請求項16中の「0.5～20重量%の炭素フィブリル」を『0.5～20重量%の炭素フィブリル、3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である』と訂正する。

## 訂正事項 c

請求項17中の「フィブリルを樹脂と混合し」を『3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であるフィブリルを樹脂（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）と混合し』と訂正する。

## 訂正事項 d

請求項22中の「分散された炭素フィブリル」を『分散された、3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリル、』と訂正する。

## 訂正事項 e

請求項33中の「エラストマーマトリックス」を『エラストマーマトリックス（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）』と訂正する。

## 訂正事項 f

請求項33中の「管からなる形態を有し、前記凝集物」を『管からなる形態を有し、3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、前記凝集物』と訂正する。

## 訂正事項 g

請求項33中の「前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する複合体」を『前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有し、複合体中のフィブリルの量がエラストマー100部当たり25部より少ない複合体』と訂正する。

## 訂正事項 h

請求項49中の「少なくとも一種の充填剤とマトリックス材料」を『3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルの20重量%までマトリックス材料（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）』と訂正する。

## 訂正事項 i

請求項49中の「充填剤」を『フィブリル』と訂正する。（4カ所）

## 訂正事項 j

請求項34を削除する。

これに伴い、請求項36、39、40、42～47中の「請求項33又は35」を『請求項33又は34』、請求項38中の「請求項37」を『請求項36』と訂正し、請求項35～40の数字を1つ繰り上げ、新たに請求項34～39とする。

## 訂正事項 k

請求項41を削除する。

これに伴い、請求項42～49の数字を2つ繰り上げ、新たに請求項40～47とする。

## 2. 訂正の適否

訂正事項 a～k は、登録時の特許請求の範囲の減縮を目的とする。

また、これらの訂正は、願書に添付した明細書に記載した事項の範囲内においてなされたものであり、又、実質上特許請求の範囲を拡張、変更するものではない。

訂正後の請求項7に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項6を引用する形式により記載され、訂正後の請求項6は訂正後の請求項2も引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項2に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項7に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項2に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるため、訂正後の請求項7に係る発明も、特許出願の際独立して

特許を受けることができるものである。

訂正後の請求項18、21に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項16を引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項16に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項18、21に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項16に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるので、訂正後の請求項18、21に係る発明も、特許出願の際独立して特許を受けることができるものである。

訂正後の請求項25、28、29に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項22～24を引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項22に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項25、28、29に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項22に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるので、訂正後の請求項25、28、29に係る発明も、特許出願の際独立して特許を受けることができるものである。

訂正後の請求項26、27に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項25を引用する形式により記載され、訂正後の請求項25は訂正後の請求項22～24を引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項22に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項26、27に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項22に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるので、訂正後の請求項26、27に係る発明も、特許出願の際独立して特許を受けることができるものである。

訂正後の請求項30に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項29を引用する形式により記載され、訂正後の請求項29は訂正後の請求項22～24を引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項22に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項30に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項22に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるので、訂正後の請求項30に係る発明も、特許出願の際独立して特許を受けることができるものである。

訂正後の請求項36、38、39～41、43～45に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項33、34を引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項33に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項36、38、39～41、43～45に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項33に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるので、訂正後の請求項36、38、39～41、43～45に係る発明も、特許出願の際独立して特許を受けることができるものである。

訂正後の請求項37に係る発明の特許は、特許異議申立の対象となっていないが、訂正後の請求項36を引用する形式により記載され、訂正後の請求項36は訂正後の請求項33、34を引用する形式により記載され、上記したとおり訂正後の請求項33に係る発明は減縮されたので、それに伴い訂正後の請求項37に係る発明も実質的に減縮されることとなった。

そして、下記〔3〕特許異議申立に対する決定に記載のとおり、訂正後の請求項33に係る発明は、特許出願の際独立して特許を受けることができるものであるので、訂正後の請求項37に係る発明も、特許出願の際独立して特許を受けることができるものである。

よって、本件訂正請求は、特許法等の一部を改正する法律（平成6年法律第116号）附則第6条第1項によりなお従前の例によるとされる平成6年法律第116号による改正前の特許法第120条第1項ただし書き、第2項及び第3項の規定に適合するので、この訂正を適法なものとして認める。

### 〔3〕特許異議申立に対する決定

#### 1. 特許異議申立の理由の概要

特許異議申立人村戸良至は、甲第1号証(特願平1-189271号、特開平3-55709号公報参照)、甲第2号証の1(特表昭62-500943号公報)、甲第2号証の2(米国特許第4,663,230号明細書)、甲第3号証(別冊化学工業32-3増補攪拌・ねつ和・混合 昭和63年6月25日 株式会社化学工業社 発行)、甲第4号証(特開昭61-218661号公報

)、甲第5号証(特開昭62-43006号公報)、甲第6号証(特開昭62-65144号公報)、甲第7号証(特開昭55-157672号公報)、甲第8号証(特開昭60-125612号公報)及び甲第5号証(特開昭60-252718号公報)を提出して、訂正前の請求項1～6、8～12、14～17、22、33、34、36、44及び49に係る発明は、本件出願前に出願され、本件出願後に公開された願書に最初に添付した明細書(以後、「甲第1号証」という。)に記載された発明と同一の発明であるので、特許法第29条の2の規定に違反して特許されたものであり、訂正前の請求項49に係る発明は、本件出願前に頒布された甲第4号証～甲第6号証に記載された発明であるので、特許法第29条第1項第3号の規定に違反して特許されたものであり、訂正前の請求項1～6、8～12、14～17、22、33、34、36、44及び49に係る発明は、本件出願前に頒布された甲第2号証～甲第9号証に記載された発明に基づいて当業者が容易に発明をすることができたものであるもので、特許法第29条第2項の規定に違反して特許されたものであり、又、特許法第36条第3項及び第4項に規定する明細書の記載要件を満たしていない出願に対して特許がなされたものであるもので、特許を取り消すべきものであると主張している。

## 2. 訂正後の本件発明

上記〔2〕訂正請求についての判断に示したとおり、本件訂正は認められるので、訂正後の本件請求項1～47に係る発明は、全文訂正明細書の特許請求の範囲に記載された次のとおりのものである。

『【請求項1】0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含む反応射出成形ポリマーマトリックスを含む電気伝導性成形複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性成形複合体。』

【請求項2】0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むポリマー樹脂マトリックス(スチレンーブタジエーン-スチレンブロック共重合体を除く)を含むブレ混合物の成形生成物を含む電気伝導性成形複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性成形複合体。

【請求項3】フィブリルの量が、直接表面を静電被覆するのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに充分な量である請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項4】複合体の電気伝導度が、同じ量のカーボンブラックを充填した同じマトリックスの複合体の電気伝導度よりも大きい請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項5】フィブリルの量が、静電気を消失させるのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに充分である請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項6】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項7】黒鉛層の外側表面が、複数の酸素含有基、又はそれらの誘導体に結合している請求項6に記載の複合体。

【請求項8】マトリックスが熱可塑性材料からなる請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項9】マトリックスが熱硬化性材料からなる請求項1又は2に記載の複合体。

【請求項10】鋳型に射出され、その中で重合し、反応射出成形ポリマーマトリックスを成形することのできる1以上の液体反応物を含む、反応射出成形に適した形の電気伝導性複合体であって、前記複合体は、0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含み、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性複合体組成物反応射出成形ポリマーマトリックスを含む電気伝導性成形複合体。

【請求項11】樹脂及び0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むブレ混合物組成物であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下であるブレ混合物組成物。

【請求項12】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に含まない請求項10又は11に記載の組成物。

【請求項13】黒鉛層の外側表面が、複数の酸素含有基、又はそれらの誘導体に結合している請求項12に記載の組成物。

【請求項14】液体反応物が一種類以上のポリオール、ポリイソシアネート、またはポリアミンからなる請求項10に記載の組成物。

【請求項15】樹脂が熱硬化性樹脂からなる請求項11に記載の組成物。

【請求項16】0.5～20重量%の、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させた反応射出成形マトリックスを含む伝導性複合体の製造方法であって、

重合してマトリックスを形成することができる一種類以上の液体反応物にフィブリルを混合し、混合物を得る工程、

前記混合物を型中に導入する工程、及び

前記混合物を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形物品の形の複合体を製造する工程を含み、

前記フィブリルが、凝集物の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集物の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断及び衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

【請求項17】0.5～20重量%の炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させたシート状成形用配合物を含む伝導性複合体の製造方法であって、

3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であるフィブリルを樹脂(スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体を除く)と混合し、混合物を得る工程、及び

前記混合物をシートに成形する工程を含み、

前記フィブリルが凝集物の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集物の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断及び衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

【請求項18】複合体を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形物品の形の複合体を製造することをさらに含む請求項16に記載の方法。

【請求項19】0.5～20重量%の炭素フィブリルをマトリックス材料に均一に分散させたばら状成形用配合物を含む複合体の製造方法であって、

フィブリルを樹脂と混合し、成形に適したパテを形成する工程を含み、

前記フィブリルが凝集物の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集物の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断及び衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

【請求項20】複合体を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形物品の形の複合体を製造することを更に含む請求項19に記載の方法。

【請求項21】成形物品の表面を直接静電被覆することを更に含む、請求項16、18及び20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含むブレーキ又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態であるブレーキ又はその部品。

【請求項23】0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含むクラッチ又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態であるクラッチ又はその部品。

【請求項24】0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含む自動変速ディスク又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である自動変速ディスク又はその部品。

クラッチ前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である。

【請求項25】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管を含み、フィブリルの長さ対直径比が少なくとも5である請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

【請求項26】フィブリルの直径が3.5～75nm(両端の数字を含む)であり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項25に記載の物品。

【請求項27】黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基、又はその誘導体に結合されている請求項25に記載の物品。

【請求項28】マトリックスが炭素を含む請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

【請求項29】金属、ガラス、セラミック、炭素、又はポリアラミド繊維からなる群から選択される一種以上の充填剤を更に含む請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

【請求項30】充填剤が、黒鉛、粘土、硫酸バリウム、珪藻土、シリカ、マグネシア、ベリリア、アルミナ、炭化珪素、二酸化チタン、又はカーボンブラックの一種以上からなる請求項29に記載の物品。

【請求項31】マトリックス材料と0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルとを含む摩擦材料の形態の複合体であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である摩擦材料の形態の複合体。

【請求項32】フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管を含み、前記フィブリルが少なくとも5の長さ対直径比、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項31に記載の複合体。

【請求項33】エラストマーマトリックス(スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体を除く)と凝集物の形態である炭素フィブリルとを含む複合体であって、

前記フィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆を持たず、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなる形態を有し、3.5～75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、

前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有し、複合体中のフィブリルの量がエラストマー100部当たり25部より少ない複合体。

【請求項34】エラストマーマトリックスと凝集物の形態の炭素フィブリルとを含む複合体であって、

前記フィブリルは、結晶黒鉛構造を有し、フィブリル軸に沿った黒鉛層の魚骨状配列として定義される形態を有し、フィブリルの直径は100nmよりも小さく、

前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する複合体。

【請求項35】エラストマーのマトリックスが、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ポリイソブレン、ネオプレン、クロロブレン、ポリブタジエン、フルオロエラストマー、シリコーンゴム、及びウレタンエラストマーからなる群から選択される請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項36】少なくとも一種の充填剤を更に含み、充填剤がカーボンブラック、シリカ、又はそれらの組み合わせである請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項37】充填剤全量に対するフィブリルの量の比が少なくとも1:4である請求項36に記載の複合体。

【請求項38】複合体中のフィブリルの量が、抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができる量より充分高い量である請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項39】複合体中のフィブリルの量が抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができる充分な量である請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項40】複合体中のフィブリルの量が、前記複合体の物理的性質の少なくとも一つを電気的に監視検出することができる量より充分高い量である請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項41】複合体中のフィブリルの量が、前記複合体の物理的性質の少なくとも一つを電気的に監視検出することができる充分な量である請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項42】複合体がエラストマー溶液の形をしている請求項33又は34に記載の複合体。

【請求項43】請求項33又は34に記載の複合体を含むタイヤ又はその部品。

【請求項44】請求項33又は34に記載の複合体を含むシール剤。

【請求項45】請求項33又は34に記載の複合体を含む接着剤。

【請求項46】エラストマーマトリックス中に、そのエラストマーの機械的性質を向上させるのに充分な量の

炭素フィブリルを均一に分散させる工程を含み、

前記フィブリルは、結晶黒鉛構造を有し、フィブリル軸に沿った黒鉛層の魚骨状配列として定義される形態を有し、前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集体の形態であるエラストマーを補強する方法。

【請求項47】3.5~75nm(両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルの20重量%までマトリックス材料(スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を除く)とを混合し、混合物を製造する工程；および

・前記フィブリルと前記マトリックスとを、前記フィブリルにより形成された凝集体の直径をフィブリルの直径の100倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下でせん断及び衝撃力にかけ、前記フィブリルを前記マトリックス材料全体にわたって分散させる工程を含む配合方法によって製造された複合体。』

### 3. 甲第1~9号証の記載事項

甲第1号証には次の事項が記載されている。

(a)『直径0.0035~0.5 $\mu$ mで長さが直径の少なくとも5倍以上である中空状の炭素フィブリルを絶縁性高分子化合物中に5重量%以上含有して成り、厚みが10 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下であることを特徴とする導電性シート。』(特許請求の範囲)

(b)『炭素フィブリルは、規則配列した炭素原子の本質的に連続的な多重層から成る外側領域と内側コア領域をもち、多重層とコアとがフィブリルの円柱軸の周囲に実質的に同心的に配置されている、本質的に円柱状の炭素フィブリルであることが好ましく、更に内側コア領域が中空であること又は内側コア領域が外側領域の規則配列した炭素原子ほど規則的でない炭素原子を含むこと、規則配列した炭素原子が黒鉛状であること、内側コア領域が約2nmより大きい直径を有することが好ましい。』

炭素フィブリルは、例えばUSP第4,663,230号に従って製造することができる。』(第2頁右上欄第8行~同頁左下欄第2行)

(c)『本発明に用いられる絶縁性高分子化合物としては、例えば1,4-ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブレン、SBR、NBR、EPDM、EPM、ウレタンゴム、ポリエステル系ゴム、クロロプレングム、エピクロルヒドリングム、シリコーンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(以下、「SBS」という)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(以下、「SIS」という)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(以下、「SEBS」という)、ブチルゴム、ホスファゼンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレン、塩化ビニル、エチレン-酢酸エチル共重合体、1,2-ポリブタジエン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、環化ポリブタジエン、環化ポリイソブレン、ポリメタクリル酸メチル及びこれらの混合物等を挙げることができる。これらのうちでは、SBS、SIS、SEBS、1,2-ポリブタジエン等の熱可塑性を有するものが好ましく、さらに柔軟性の点からASTM-A硬度で90以下のものが好ましい。』(第2頁右下欄第11行~第3頁左上欄第14行)

(d)『炭素フィブリルを絶縁性高分子化合物中に均一に分散させるためには、重量分率で、通常、3~25%の高分子化合物を溶剤に溶解させた溶液と炭素フィブリルとを、ボールミル等で混合分散させる。』(第3頁右上欄第1~5行)

#### (e)『実施例1~4』

絶縁性高分子化合物としてSBS(比重:0.96,日本合成ゴム(株)製、TR-2000)をトルエンに溶解させ、SBS10重量%のトルエン溶液を得た。この溶液にSBSに対する重量分率が10、20、35、50重量%になるようにそれぞれ直径0.015 $\mu$ m、長さ2 $\mu$ mの中空炭素フィブリルを加え、ボールミルにて2時間混練した。』(第3頁右上欄下から第3行~同頁左下欄第5行)

甲第2号証の1には次の事項が記載されている(甲第2号証の2は、甲第2号証の1に対応する米国特許であり、実質的に同一内容である。)。)

(a)『1. 約3.5~約70nmの範囲の実質的に一定の直径をもち、直径の約10<sup>2</sup>倍を上回る長さをもち、規則的炭素原子の実質的に連続的な多層から成る外部領域と不連続な内部コア領域とを有しており、各層とコアとがフィブリルの円柱軸の周囲に実質的に同心に配置されていることを特徴とする実質的に円柱状の不連続炭素フィブリル。』

2. コアが中空であることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

3. 内部コア領域が外部領域の規則的炭素原子よりも不規則な炭素原子を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。



4. 規則的炭素原子が黒鉛性であることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。  
 5. 長さが直径の約 $10^3$ 倍を上回ることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

.....

44. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の複数の炭素フィブリルを含む複合材料。  
 45. 有機ポリマーのマトリックスを含む請求の範囲44に記載の複合材料。

.....

49. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の炭素フィブリルを導電率向上に有効な量で混入することを特徴とする材料の導電率向上方法。

『(請求の範囲1～5、44、45及び49)

(b)『フィブリル全体は熱炭素皮膜を実質的に含まない。』(第4頁右下欄下から第4～3行)

(c)『本発明は別の観点では、構造材料として使用される複合物を含む、前述のごとき炭素フィブリルからなる複合物に係わる。この種の複合物は熱分解もしくは非熱分解炭素又は有機ポリマー、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリフェニレン、ポリスルホン、ポリウレタンもしくはエポキシ樹脂等のマトリックスも含む。好ましい具体例としてはエラストマー、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。』

(第7頁右上欄下から第3行～同頁左下欄第4行)

甲第3号証には次の事項が記載されている。

(a)『ペイントにカーボンブラックを分散する手段として、ボールミル(第86頁)、アトライター(攪拌ボールミル)(第96頁)を用いること』(第86～93頁)

(b)『塗料に用いられる着色顔料の粒子の平均径は大部分 $1\mu$ 以下で、漆黒度の高いカーボンブラックではきわめて小さく数 $m\mu$ の大きさである。.....これらの顔料粒子をさらに細分化する必要はなく、顔料の生成過程あるいは貯蔵中に形成されるいくつかの粒子から成る凝結物あるいは凝集物を解きほぐし、ベヒクルによく湿潤、分散させればよい。』(第86頁第9～13行)

甲第4号証には次の事項が記載されている。

(a)『繊維の直径が $0.05\sim 4\mu$ 、繊維の長さ/繊維径が $20\sim 1000$ で、枝分かれのほとんどない均一な太さを有する、黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成された炭素質繊維と、合成樹脂またはゴムとを含有して成る炭素質繊維複合樹脂組成物。』(特許請求の範囲)

(b)『本発明に用いる合成樹脂としては、熱可塑性樹脂不融性樹脂または熱硬化性樹脂のいずれも使用することができ、ポリエチレン.....多硫化系合成ゴム等が挙げられる。』(第4頁右上欄第7行～同頁左下欄第2行)

甲第5号証には次の事項が記載されている。

(a)『直径 $0.05\sim 1\mu m$ 、長さ $2mm$ 以下の炭素繊維を樹脂液中に分散せしめて成る導電性材料。』(特許請求の範囲)

甲第6号証には次の事項が記載されている。

(a)『(1)黒鉛又は黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する炭素質繊維を粉砕し、繊維直径 $0.05\sim 2\mu m$ 、長さ $10\mu m$ 以下としたことを特徴とする気相成長系炭素質繊維。』

(2)黒鉛又は黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する炭素質繊維を粉砕し、繊維直径 $0.05\sim 2\mu m$ 、長さ $10\mu m$ 以下とした気相成長系炭素質繊維が合成樹脂中に分散されていることを特徴とする樹脂組成物。』(特許請求の範囲)

(b)『本発明における、黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の六角網平面が繊維軸に対して実質的に平行で、かつ年輪状に配向した結晶構造を有する気相成長系炭素質繊維(以下単に炭素質繊維と略称する)は、たとえば炭化水素を気相熱分解することによって得ることができる。』

.....

かかる炭素質繊維の直径は約 $0.05\sim 2\mu m$ 、長さが $1\sim 4000\mu m$ であり、細く、短いものもあるが、繊維長の長いものもあり、かなりばらつきが大きい。

本発明はこの炭素質繊維の樹脂への分散性を良くするため、これを更に機械的に粉砕する。』(第2頁右上欄第15行～同頁右下欄第4行)

(c)『本発明に用いられる合成樹脂としては、ポリエチレン.....合成ゴムである。』

このような合成樹脂に粉砕炭素質繊維を分散させる方法としては、一般に使用される2本ロールミル、ニーダー、インターミックス等の混練機を使用する。』(第2頁左下欄第17行～同頁右上欄第5行)

甲第7号証には次の事項が記載されている。

(a)『(1)フェノール樹脂10～30容量%(A)を結合材とし、炭素繊維15～50容量%(B)、鋼繊維7～20容量%(C)、無機若しくは有機充填剤10～50容量%(D)を含む系からなり、炭素繊維と鋼繊維の両者の合計が25～60容量%(B+C)でかつフェノール樹脂量との比が $1.8 \sim 3.5((B+C)/A)$ の範囲にあることを特徴とする有機摩擦材料。  
(2)無機充填剤として硫酸バリウムを少なくともD/2容量%含有する特許請求項(1)項に記載の有機摩擦材料。  
(3)炭素繊維として平均繊維長が0.2～10mmのチョップドファイバーを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の有機摩擦材料。』(特許請求の範囲)

・(b)『本発明は、自動車のブレーキ、クラッチ、鉄道車両の制輪子等に用いられる結合材が樹脂であるいわゆる有機摩擦材料に関わるものである。』(第1頁右下欄第6～8行)

甲第8号証には次の事項が記載されている。

(a)『2種類の原料液を混合して型内に厚入しかつ反応させることにより成形品を得るにあたり、前記原料液に湾曲した繊維状補強材を混入することを特徴とする強化反応射出成形法。』(特許請求の範囲)

・(b)『この発明で用いることができる繊維状補強材としては、具体的には、ガラス短繊維、カーボン短繊維、カーボンウィスカー、ボロン繊維、その他有機合成繊維や天然繊維などを挙げることができる。』(第2頁左上欄第10～14行)

甲第9号証には次の事項が記載されている。

(a)『ストランド弾性率が $30\text{t/mm}^2$ から $50\text{t/mm}^2$ の範囲にあって、且つストランド強度が $300\text{kg/mm}^2$ 以上である高弾性炭素繊維もしくは黒鉛繊維において、電位走査法によって測定される単位面積当たりの電流値が $0.100\mu\text{A/cm}^2$ から $0.400\mu\text{A/cm}^2$ の範囲にある高弾性炭素繊維もしくは黒鉛繊維を補強用繊維として用いた複合材料の中間体。』(特許請求の範囲)

#### 4. 対比・判断

(特許法第29条の2に違反する旨の申立に対して)

本件発明(全請求項)は、上記訂正の結果、炭素フィブリルは、 $3.5 \sim 75\text{nm}$ (両端の数字を含む)の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下であることを構成要件とする。

甲第1号証の炭素フィブリルは、直径 $0.0035 \sim 0.5\mu\text{m}$ ( $3.5 \sim 500\text{nm}$ )で長さが直径の少なくとも5倍以上である中空状の炭素フィブリルとしているが、凝集体の形態の直径について記載されていない(なお、炭素フィブリルの製造方法自体は、両者の発明とも米国特許第4,663,230号を挙げている。)

この炭素フィブリルの凝集体の直径について検討する。

本件発明において、炭素フィブリルは、マトリックス材料と共に攪拌ボールミルで粉砕されているのであるから(特許公報第8欄第37～44行、ミルは粉砕機という意味である。)、上記米国特許に記載された方法で製造された炭素フィブリルは凝集体の形態であって、その凝集体は直径の大きいものが製造された上で、攪拌ボールミルにより粉砕・調製され、その結果、炭素フィブリルの直径の1000倍以下となっているものと解される。

一方、甲第1号証の発明においても、炭素フィブリルを絶縁性高分子化合物(マトリックス材料)と共にボールミルにて2時間混練しており(第3頁右上欄下から第3行～同頁左下欄第5行)、これもまた、凝集体を粉砕・調製されているものと解される(ボールミルは、粉砕能力、混合能力の双方を有するものと認められる。)

すなわち、両者の発明は、炭素フィブリル凝集体をマトリックス材料と共にボールミルで粉砕、混合処理する点では一致している。

しかしながら、本件発明は、ミルの粉砕能力に注目し、凝集体の直径の大きさにより複合体の物性に影響があることを明らかにし、粉砕処理する程度について、凝集体の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に調製することを構成要件としているのに対し、甲第1号証の発明は、ボールミルの混合能力に注目して、均一に混合することであり(摘示事項d)、混練(粉砕)処理によりどの程度の直径の凝集体とするかを明らかにしていない、すなわち、ボールミルでの粉砕能力は、ボールミル自体の種類、ボールの種類、運転条件により異なるのであるから、単に2時間混練しているからという理由では、凝集体の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に調製しているものとすることができない、のであるから、本件発明は、甲第1号証に記載された発明と同一とすることができない。

したがって、本件発明が、甲第1号証に記載された発明と同一であるとはいえない。

(特許法第29条第1項第3号に違反する旨の申立に対して)

登録時の請求項49は、上記訂正により新たな請求項47（訂正後の請求項47）となり、訂正の結果、炭素フィブリルは、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の100倍以下であることを発明の必須の構成要件とすることとなった。

甲第4号証に記載された発明を検討する。

甲第4号証には、炭素フィブリル（繊維）の製造方法及び該炭素フィブリルを有機ポリマーと共に用いて組成物とすることは記載され、繊維の直径（0.05～4 $\mu$ m：50～4000nm）、繊維の長さ／繊維径が記載されているが（摘示事項a）、炭素フィブリルの凝集体の直径は記載されていない。

又、「得られた炭素繊維は塊状をなしていたが、これを粉砕機で粉砕したところ、繊維長は50～200 $\mu$ mとなった。」（第5頁右上欄下から第3～1行）と記載されているが、この記載をもって、該繊維長が凝集体の直径であるとは認められない。

甲第5号証に記載された発明を検討する。

甲第5号証には、直径0.05～1 $\mu$ m、長さ2mm以下の炭素繊維を樹脂液中に分散した組成物（導電性材料）及び該炭素繊維の製造方法が記載されているが（第1頁右下欄下から第5行～第2頁左上欄第12行）、炭素フィブリルの凝集体の直径は記載されていない。

甲第6号証に記載された発明を検討する。

甲第6号証には、気相成長系炭素質繊維を粉砕し、繊維直径0.05～2 $\mu$ m、長さ10 $\mu$ m以下とした炭素質繊維を合成樹脂中に分散した樹脂組成物が記載されているが、炭素フィブリルの凝集体の直径は記載されていない。

そして、炭素フィブリルを粉砕し、該炭素フィブリルと合成樹脂とを均一に混合する手段として、ミルを使用することが記載されているが、該炭素フィブリルの凝集体の直径が、単に該ミルを用いたからという理由だけで、フィブリルの直径の1000倍以下となることが達成されているものとはいえない。

結局、訂正後の本件請求項47に係る発明が、甲第4～6号証に記載されているものとすることはできない。

〈特許法第29条第2項に違反する旨の申立に対して〉

訂正後の本件請求項1～7、8～12、14～17、22、33、35、42及び47に係る発明は、上記したとおり、炭素フィブリルは、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下或いは100倍以下（請求項47）であることを構成要件とし、これにより、明細書表1（特許公報第11頁）に示されているとおり、ロールミル及びボールミルを用いた例が示され、各種の物性において、ボールミルを用いた例の方が良いことが示されており、凝集体の直径が小さい方が改善されていることが充分理解することができるのである。

しかしながら、甲第2～9号証には、この炭素フィブリルの凝集体の直径について何も記載されておらず、炭素フィブリルを粉砕し（甲第6号証）、該炭素フィブリルと合成樹脂とを均一に混合する手段として、ミルを使用しているにすぎず、単に、該ミルを用いたからという理由で、該炭素フィブリルの凝集体の直径がフィブリルの直径の1000倍以下とならないとはいえないし、また、訂正後の本件発明は、上記したとおり、炭素フィブリルの凝集体の直径を該構成要件としたことにより、明細書に記載された効果を奏するものと認められるので、当業者が該構成要件を採用することが容易にできるものとすることができない。

〈特許法第36条第3項及び第4項に違反する旨の申立に対して〉

特許異議申立人は、特許法第36条第3項及び第4項に違反する理由として、本件明細書には、炭素フィブリルの凝集体の直径の定義及び測定方法が記載されていないので、個々の凝集体の最大直径であるか、平均直径であるのが不明であること、実施例で該直径を測定した旨の記載がなく、凝集体の写真もないことを挙げている。

権利者は、特許異議意見書において、Olympus BH-2 といった光学顕微鏡は1989年には入手可能であり、複合体のミクロトーム切片の観察のために使用されており、1 $\mu$ m（1000nm）程度のディメンジョンの対象を観察し、測定するために使用されていた、又、直径が数nmといったより小さいディメンジョンを有する対象を観察し、その直径を測定するためには、JEOL JSM-640 といった走査型の電子顕微鏡が必要であるが、これも1989年には使用されていると釈明している。

又、本件請求項で特定された複合体におけるフィブリルの凝集体の直径は、フィブリルの直径の1000倍を超えない直径か、或いは、100倍を越えない直径を有していると釈明している。

特許権者の釈明のとおり、本件出願当時において、炭素フィブリルの凝集体の直径の測定は可能であり、また、1000倍以下の技術的意味も特許権者の主張のとおりであり、本件特許明細書に基づいて、当業者が容易に実施

できるものと認められる。

本件明細書の実施例において、炭素フィブリルの凝集物の直径の測定がなされていないが、上記したとおり、明細書表1（特許公報第11頁）において、ロールミル及びボールミルを用いた例が示され、各種の物性において、ボールミルを用いた例の方が良いことが示されており、凝集物の直径が小さい方が改善されていることが充分理解することができる。

したがって、特許異議申立人が主張する明細書の記載に不備はない。

-[4] むすび

以上のとおりであるから、村戸良至の提出した理由及び証拠によっては、本件訂正後の請求項1～7、8～12、14～17、22、33、35、42及び47に係る発明の特許を取り消すことができない。

また、他に本件訂正後の請求項1～7、8～12、14～17、22、33、35、42及び47に係る特許を取り消すべき理由を発見しない。

よって、結論のとおり決定する。

【異議決定日】平成13年10月16日（2001. 10. 16）

【審判長】【特許庁審判官】谷口 浩行

【特許庁審判官】中島 次一

【特許庁審判官】船岡 嘉彦

(19)【発行国】日本国特許庁（JP）

(12)【種別】特許訂正明細書（H）

(51)【国際特許分類第7版】

C08K 7/06

B29B 11/16

B29B 15/08

B29C 45/00

C08J 5/00

C08J 5/18

C09D 11/00

H01B 1/20

【FI】

C08K 7/06

B29B 11/16

B29B 15/08

B29C 45/00

C08J 5/00

C08J 5/18

C09D 11/00

H01B 1/20

(11)【特許番号】特許第3034027号（P3034027）

【異議申立番号】平成12年異議第73907号

【異議申立日】平成12年10月17日（2000. 10. 17）

【異議決定確定日】平成13年11月5日（2001. 11. 5）

(70)【訂正請求人】

【氏名又は名称】ハイピリオン カタリシス インターナショナル インコーポレイテッド

【住所又は居所】アメリカ合衆国02173 マサチューセッツ州、レキシントン、スプリング ストリート  
128

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】浅村 皓

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅村 肇

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】 歌門 章二

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】 木川 幸治

-.【訂正の要旨】

特許第3034027号の明細書を本件訂正請求に添付された訂正明細書のとおり、すなわち次の訂正事項のとおり訂正する。

訂正事項 a～k は、登録時の特許請求の範囲の減縮を目的とするものである。

訂正事項 a

請求項 2 中の「ポリマー樹脂マトリックス」を『ポリマー樹脂マトリックス（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）』と訂正する。

訂正事項 b

請求項 16 中の「0.5～20 重量%の炭素フィブリル」を『0.5～20 重量%の炭素フィブリル、3.5 nm～75 nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である』と訂正する。

訂正事項 c

請求項 17 中の「フィブリルを樹脂と混合し」を『3.5 nm～75 nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であるフィブリルを樹脂（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）と混合し』と訂正する。

訂正事項 d

請求項 22 中の「分散された炭素フィブリル」を『分散された、3.5 nm～75 nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリル、』と訂正する。

訂正事項 e

請求項 33 中の「エラストマーマトリックス」を『エラストマーマトリックス（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）』と訂正する。

訂正事項 f

請求項 33 中の「管からなる形態を有し、前記凝集物」を『管からなる形態を有し、3.5 nm～75 nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、前記凝集物』と訂正する。

訂正事項 g

請求項 33 中の「前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する複合体」を『前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有し、複合体中のフィブリルの量がエラストマー100部当たり25部より少ない複合体』と訂正する。

訂正事項 h

請求項 49 中の「少なくとも一種の充填剤とマトリックス材料」を『3.5 nm～75 nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルの20重量%までとマトリックス材料（スチレンーブタジエンスチレン共重合体を除く）』と訂正する。

訂正事項 i

請求項 49 中の「充填剤」を『フィブリル』と訂正する。（4カ所）

訂正事項 j

請求項 34 を削除する。

これに伴い、請求項 36、39、40、42～47 中の「請求項 33 又は 35」を『請求項 33 又は 34』、請求項 38 中の「請求項 37」を『請求項 36』と訂正し、請求項 35～40 の数字を1つ繰り上げ、新たに請求項 34～39 とする。

訂正事項 k

請求項 41 を削除する。

これに伴い、請求項 42～49 の数字を2つ繰り上げ、新たに請求項 40～47 とする。

(54) 【発明の名称】

複合体及びその製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

本発明は、複合体及びその製造方法に関する。

本出願は、本願と同じ譲受け人に譲渡されているスナイダー (Snyder) その他による1988年1月28日に出願された「炭素フィブリル (Carbon Fibrils)」と題する米国特許出願 Serial No. 149, 573 の CIP (参考のためここに入れてある) である。

## 【背景技術】

・ 固体又は液体マトリックスに固体充填剤 (例えば、繊維状又は粒状充填剤) を分散させて複合構造体を形成するのに種々の方法が存在する。これらの方法は、羽根型混合機、高剪断ワーリング型混合機、ロールミル、固練り混合機、又は内部ブラベンダー型混合機を用いて充填剤・マトリックス混合物を調合することを含んでいる。

反応射出成形 (RIM) は次のような成形方法である。一種類以上の液体又は混合用反応物を別々に混合ヘッドに計量して入れ、それらを例えば、高衝撃混合により混合する。次にその混合物を型に注入してそれを重合し、成形部品を形成する。屢々補強反応射出成形 (RRIM) と呼ばれている構造反応射出成形 (SRIM) では、細断ガラス繊維又は粒状鉱物充填剤の如き補強剤を成形前の混合物に添加する。別の種類のSRIM法では、低粘度、特に重合したRIM組成物を繊維織物マットを充填した型中へ注入し、得られた組成物を成形する。RIM及びSRIMの方法の両方共、成形した部品を使用前に被覆して紫外線に対する保護を与え、他の部品と釣り合うようにさせる。

第二の種類の成形法は前混合物を含んでいる。前混合物は成形操作前にその操作とは別に調製された成形用組成物であり、成形に必要な全ての成分、例えば、樹脂、補強剤、充填剤、触媒、離型剤等を含んでいる。前混合物の一つの種類はシート状成形用配合物 (SMC) と呼ばれている。SMCは、典型的には細断ガラス繊維又は連続したガラス繊維系で補強された熱可塑性樹脂の半粘着性の薄いシートである。そのシートは、例えば組合せダイ成形法を用いて成形し、種々の部品を形成することができる。第二の種類の前混合物はばら状 (bulk) 成形用配合物 (BMC) と呼ばれている。BMCは、直接成形することができるバテの形に調製されている。それは取り扱い易くするため棒又は丸太の形に押出すことができる。RIM及びSRIM成形物品のように、成形された前混合物製品も屢々使用する前に被覆されている。

種々の種類の組成物も知られている。例えば、重合体系導電性複合体 (例えば、被覆又はインクの形のもの) が知られている。これらの組成物は導電性添加物を配合することにより導電性にされている。

混成 (hybrid) 複合体は、マトリックスが二種類以上の補強剤で補強された構造物である。最も大きな体積分率 (他の補強剤と比較して) で存在する補強剤は、一次補強剤と呼ばれ、残りの補強剤は二次補強剤と呼ばれている。

エラストマーにも種々の材料が充填されてきた。そのような材料はエラストマーマトリックスの機械的又は電気的性質を改良するため、又はコストを低下させるために用いられている。

摩擦材料は、適用された力を発散させるためその力を熱に変換する材料である。そのような材料の応用例には、ブレーキ、自動変速円盤、及びクラッチが含まれる。補強された有機重合体は摩擦材料として用いられてきた。

炭素フィブリルは直径が500nmより小さい炭素単繊維である。特別な炭素フィブリル及びその製造方法の例は、スナイダーその他による1988年1月28日に出願された米国特許出願 Serial No. 149, 573 (炭素フィブリル) ; テネット (Tennent) による米国特許第4, 663, 230号 (炭素フィブリル、その製造方法、及びそれを含む組成物) ; テネットその他による1986年6月6日に出願された米国特許出願 Serial No. 871, 676 (新規な炭素フィブリル、その製造方法、及びそれを含む組成物) ; テネットその他による1986年6月6日に出願された米国特許出願 Serial No. 871, 675 (新規な炭素フィブリル、その製造方法、及びカプセル化触媒) ; マンデビル (Mandeville) その他による1988年12月16日に出願された米国特許出願 Serial No. 285, 817 (フィブリル) ; 及びマッカーシー (McCarthy) その他による1989年5月15日に出願された米国特許出願 Serial No. 351, 967 (炭素微細繊維の表面処理) (それらは全て本願と同じ譲受け人に譲渡されており、それらは参考のため全体的にここに入れてある) に記載されている。

## 【発明の開示】

## 配合方法

本発明は、一種類以上の充填剤及びマトリックス材料を攪拌ボールミルに導入し、それら充填剤及びマトリックス材料を、充填剤によって形成された凝集物の粒径を予め定められた値よりも小さな値に減少させるのに充分

な反応時間を含めた反応条件下で剪断力と衝撃力との併合力に掛け、マトリックス材料全体に亘って充填剤を分散させる諸工程を含む複合体製造のための配合方法を発明として特徴づけるものである。

好ましい具体例として、凝集物粒径の予め定められた値は充填剤の粒径の1000倍以下、一層好ましくは100倍以下、更に好ましくは10倍以下である。充填剤の特性軸の一つ以上（その粒径の尺度）の大きさが1 $\mu$ mより小さいのが好ましく、0.1 $\mu$ mより小さいのが一層好ましい。

粘度調節剤（即ち、分散を促進するためマトリックス・充填剤混合物の固有の粘度を変化する材料）を攪拌ボールミルに添加するのが好ましい。好ましい粘度調節剤には、分散工程後に除去される材料、例えば溶媒、及び分散工程後に維持される材料の両方が含まれ、後者の種類の粘度調節剤の一例は、マトリックス材料と化学的に反応する反応性希釈剤である。更に好ましい態様として、一種類以上の粉碎媒体（即ち、付加的衝撃力を加えることにより分散を促進する粒状材料）を攪拌ボールミルに添加する。

好ましい充填剤には、ウィスカー（即ち単結晶繊維）、不連続繊維、粒状繊維、及び炭素フィブリルが含まれる。フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を含まないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）の直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。この形態を有し、黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基（例えば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、又はアミン基）、又はそれらの誘導体（例えば、スルフヒドリル、アミノ、又はイミノ基）に結合されているフィブリルも好ましい。

好ましいマトリックス材料には、金属粉、セラミック粉（例えばガラス粉末）、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー、及び液体の形をしたマトリックス材料が含まれる。好ましい熱可塑性樹脂には、熱可塑性ポリエステル（例えば、ポリエチレン テレフタレート）、ポリウレタン、ポリエーテル エーテル ケトン、ポリエーテル スルホン、ポリエーテル イミド、ポリアミド（例えばナイロン）、及びポリ尿素樹脂が含まれる。好ましい熱硬化性樹脂には、フェノール系、エポキシ、熱硬化性ポリウレタン、熱硬化性ポリエステル（例えばアルキド）、ポリイミド、ビスマレイミド、ポリシクロペンタジエン、及びビニルアクリルイミド〔オハイオ州コロンブスのアシュランド・ケミカル社（Ashland Chemical Co.）から市販されているアリミクス（Arimix）樹脂の如きもの〕が含まれる。好ましいエラストマーには、スチレン・ブタジエンゴム、天然ゴム、エチレン・プロピレン・ジエンモノマー（EPDM）ゴム、シリコンゴム、ポリブタジエン（シス及びトランス1, 4及び1, 2-ポリブタジエン）、ポリイソブレン、ネオプレン、クロロブレン、フルオロエラストマー（例えば、フッ素化ポリエチレン）、及びウレタンエラストマーが含まれる。

マトリックス材料が熱可塑性樹脂の場合、配合方法は、攪拌ボールミルの内容物を、マトリックス材料が分散工程前に脆くなる温度へ冷却し、その温度を分散工程中維持することを含むのが好ましい。

本発明は、上記方法に従って製造された複合体も発明として特徴づけるものである。

本発明は、充填剤がマトリックス材料全体に亘って、平均充填剤直径が1 $\mu$ m以下の程度である場合でも実質的に均一に分散し、改良された複合体特性、例えば電氣的、光学的、機械的、及び磁氣的性質が与えられた複合体を生成する。均一性の程度（充填剤凝集物の粒径によって測定する）は、粉碎時間を調節することにより複合体が目的とする特定の用途に適合させることができる。

本発明は、異なった直径及び形を有する種々の充填剤をマトリックス中に同時に分散することができるようにもしている更に本発明によれば、マトリックス全体に亘って充填剤をよく分散させるために、充填剤表面を前処理したり、或は化学的分散剤を適用する必要性はない。

#### 静電的外側被覆複合体

本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む複合体も発明として特徴づけるものであり、それらフィブリルの量は複合体が直接（即ち最初に下塗り被覆を適用することなく）静電的に外側被覆されるのに充分な量である。

一つの態様として、複合体は炭素フィブリルが混入されている反応射出成形マトリックスを含む。

第二の態様として、複合体は、炭素フィブリルが混入された樹脂マトリックスを含む前混合物の成形生成物を含む。

好ましい具体例として、前混合物はシート状成形用配合物、又はばら状成形用配合物である。複合体の電気伝

導度は、同じマトリックスに同じ量のカーボンブラックを充填した複合体の電気伝導度より大きいのが好ましい。複合体中のフィブリルの量は、直接表面に静電被覆を行うことが出来るようにするのに充分な高い電気伝導度をその複合体に与えるのに充分な量であるのが好ましい。フィブリルの量が静電気を消失させるのに充分な複合体も好ましい。その量は好ましくは20重量%（樹脂に基づく）に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは、4重量%に等しいか又はそれより少ない。

フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平均な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を含まないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）の直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。この形態を有し、黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基（例えば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、又はアミド基）、又はそれらの誘導体（例えば、スルフィドリル、アミノ、又はイミノ基）に結合されているフィブリルであるのも好ましい。

好ましいマトリックス材料には、熱可塑性樹脂（例えば、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素、又はエラストマー）、及び熱硬化性樹脂（例えば、ポリジシクロペンタジエン、ポリエステル、熱硬化性ポリウレタン、エポキシ樹脂、又はビニルアクリルイミド樹脂（オハイオ州コロンプスのアシュランド・ケミカル社から市販されているアリミクス樹脂の如きもの）が含まれる。樹脂混合物を用いてもよい。どの複合体でも、自動車、トラック、又はバスの自動車部品の形に成形されるのが好ましい。

第三の態様として、本発明は、重合して反応射出成形されたマトリックスを形成することができ一種類以上の液体反応物と炭素フィブリルとを含む反応射出成形に適した形の複合体を特徴づけるものである。

第四の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入された樹脂を含む前混合物を特徴づけるものである。

好ましい具体例として、液体反応物は種類以上のポリオール、ポリイソシアネート、又はポリアミンを含む。前混合物はばら状成形用配合物又はシート状成形用配合物であるのが好ましい。フィブリルの量は好ましくは20重量%に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは4重量%に等しいか又はそれより少ない。好ましいフィブリル及び樹脂は上で記載してのものである。

本発明は、上記複合体を製造するための方法も発明として特徴づけるものである。

反応射出成形された複合体は、重合してマトリックスを形成することができ液体反応物とフィブリルとを混合し、その混合物を型に導入し、その混合物を圧力及び温度を含む反応条件下で成形し、成形部品の形の複合体を製造することを含む方法により製造される。

シート状成形用配合物複合体は、フィブリルと樹脂とを混合し、その混合物をシートに成形することを含む方法により製造される。ばら状成形用配合物複合体は、フィブリルと樹脂とを混合し、成形に適したパテを形成することを含む方法により製造される。両方の方法とも、温度及び圧力を含む反応条件下で複合体を成形部品の形に製造する成形工程を含むのが好ましい。

上記方法により製造された成形部品は、成形が完了したならば直接静電的に被覆されるのが好ましい。

本発明は、比較的低いフィブリル含有量で電気伝導性である前混合物（例えば、シート状成形用配合物又はばら状成形用配合物）から製造された反応射出成形された複合体及び成形複合体を与える。これによって、金属部品に対して現在行われているように、それら複合体から作られた成形部品が静電的に被覆できるようになり、それによって別の工程として伝導性下地被覆を適用する必要はなくなる。フィブリルが与える更に別の利点には、良好な機械的特性（例えば硬度及び衝撃強度）及び難燃剤の如き添加物の使用量を少なくすることができるが含まれる。フィブリルは固有のEMI遮蔽も与える。

フィブリルを使用することは、パッチが変わっても電氣的及び機械的性質に関する一致性が良好であることを含めた幾つかの処理上の利点も同様に与える。RIM処理の場合、フィブリルはそれらの大きさが小さいため、用いられた低いフィブリル含有量では処理装置の小さな管及び穴を閉塞することはない。更にフィブリルは処理中大勢的に配向された状態になっている必要はなく、従って、それらは部分的歪みの一因となることはない。SMCの場合、フィブリルによる粘度の増大によって、粘稠性シートを形成するのに必要な濃化剤を省略することができるようになる。

#### 電気伝導性被覆及びインク

本発明は、炭素フィブリルが混入された重合体結合剤を含む基体の表面に適用するのに適した形の電気伝導性



複合体を発明として特徴づけるものである。

好ましい具体例として、複合体は粉末又は液体状の被覆の形をしている。被覆中のフィブリルの量は、被覆が適用される基体が直接静電被覆されるように充分大きなものであるのが好ましい。その量は好ましくは15重量%（樹脂に基づく）に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは0.5～10重量%である。一層好ましいのは、フィブリルの量が1～4重量%の被覆である。被覆は一種類以上の顔料を含んでいてもよい。

別の好ましい具体例として、被覆は、電子部品を形成するため、基体の表面上にスクリーンプリントするのに適した抵抗性インクの形になっている。抵抗性インク中のフィブリルの量は、基体に適用する場合、 $10^{-2} \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ （一層好ましくは $10^{-1} \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ ）の値まで結合剤の体積抵抗率（bulk resistivity）を減少させるのに充分な量である。フィブリルの好ましい量は1～30重量%である。

別の好ましい具体例として、被覆は更に電気伝導性黒鉛又は金属粒子（例えば、銀箔片、金属被覆細断繊維、又は金属粉末）を含み、基体の表面にプリントするのに適した伝導性インクの形をしている。インク中のフィブリルの量は、粒子充填結合剤の体積抵抗率（炭素フィブリルを入れずに測定されたもの）を、基体に適用した時の予め定められた量だけ減少させるのに充分なものである。好ましくは粒子充填結合剤の体積抵抗率は $1 \Omega \text{cm}$ より大きく、フィブリルの量は体積抵抗率を $1 \Omega \text{cm}$ よりも低い値へ減少させるのに充分な量である。一層好ましいのは、粒子充填結合剤の体積抵抗率が $10^{-1} \Omega \text{cm}$ より大きく、フィブリルの量が体積抵抗率を $10^{-1} \Omega \text{cm}$ よりも低い値へ減少させるのに充分である伝導性インクである。フィブリルの好ましい量は20～50重量%である。

フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を持たないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。

好ましい重合体結合剤には、熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、又は熱可塑性ポリエステル樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート）、及び熱硬化性樹脂（例えば、熱硬化性ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂）が含まれる。

本発明は、フィブリル充填電気伝導性複合体で被覆された基体も発明として特徴づけるものである。複合体の伝導度は、被覆された基体の表面を直接静電被覆することができる充分な大きさを持つのが好ましい。また複合体が電子部品（例えば抵抗器）の形に基体上に印刷された抵抗性インクであるか、又は電子部品を電気的に接続するための伝導性線路（trace）の形をした基体上にプリントされた伝導性インクであるプリント回路板のための基板であるのが好ましい。また、被覆された基体（それらは直接静電被覆することができる）を製造するための方法、及び基体上にフィブリル充填インクをスクリーンプリントするための方法も発明として特徴づけるものである。

フィブリル充填複合体は低いフィブリル含有量で電気伝導性である。その結果、予め定められた抵抗率値を有する被覆及びインクは、添加したフィブリルによる過度の粘度の増大を起こすことなく製造することができる。そのような増大はそれらを適用しにくくするため望ましくない。複合体の性質もパッチ毎に著しく変化することはない。なぜなら、フィブリルは複合体を製造するのに用いられる剪断混合により惹き起こされる剪断劣化に対する良好な抵抗性を示すからである。更に、複合体の抵抗率は、比較的温度変動による影響を受けにくい。

成形部品（例えば自動車部品）上の、後で表面を静電被覆するための下塗りとして用いた場合、それらの被覆により低いエネルギーで直接表面を静電被覆することができ、それによってコロナ効果を減少させ、均一な被覆性を与えることができる。更に、フィブリル充填複合体は、仕上がった複合体が黒い外観を持たないように過剰に着色することができる。被覆は、金属又は成形プラスチック部品の露出した表面上の腐食を防ぐのに役立つ犠牲陽極材料と組合せて用いるのに充分な電気伝導性も有する。プラスチック基体に適用した場合、それら被覆は良好な機械的付着を示し、金属が直接プラスチック上にメッキできるようにする。

抵抗性又は伝導性インクの形のフィブリル充填複合体は更に別の利点を与える。基体上にプリントした場合、インクの抵抗性及びその基体に付着する能力は、基体の折り畳み又は曲げによる劣化を受けない。インクは摩耗及びかき傷に対する抵抗性も有する。伝導性インクの場合、フィブリル充填インクは伝導性充填剤が100%金属粒子（それによって適用し易くなる）であるインクよりも軽く、改良された腐食抵抗を示す。更に、フィブリルによって金属粒子含有伝導性インクの抵抗率を特別な用途や適用に対し細かく調整することができるようにな

り、それによって金属粒子単独を用いたのでは容易に得ることができない抵抗率値を得ることができる。

#### エラストマー

本発明は、炭素フィブリルがエラストマーマトリックス中に混入された複合体を特徴づけるものである。一つの態様として、それらフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を持たず、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなる形態を有する特徴を持つ。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573 に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる）ことである。これらのフィブリルは、好ましくは100nmより小さく、一層好ましくは3.5～75nm（両数字を含む）の直径を有し、5～100の長さ対直径比を有するのが好ましい。

第二の態様として、それらフィブリルは、結晶黒鉛構造及びフィブリル軸に沿って黒鉛層が魚骨状に配列したものと定義にされる形態を有する特徴を持つ。そのようなフィブリルの例は、前記スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573 及びジウス（Geus）その他による1986年10月22日に公開された欧州特許出願第0 198 558 に記載されている。これらのフィブリルは100nmより小さい直径を有するのが好ましい。

複合体中のフィブリルの量は、抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができるか、又は複合体の物理的性質の少なくとも一つを電気的に監視検出（monitor）することができるようにするのに充分な量であるのが好ましい。この量は好ましくはエラストマー100部当たり25部より少なく、一層好ましくはエラストマー100部当たり10部より少ない。しかしマスターバッチ（即ち、最終的複合構造体を製造するために後で付加的エラストマーと混合されるフィブリル充填エラストマー前駆物質）の場合、フィブリルの量はエラストマー100部当たり25部より多いのが好ましい。

好ましいエラストマーマトリックスには、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム（ランダム及びブロック共重合体の両方）、ポリイソプレン、ネオプレン、クロロプレン、ポリブタジエン（シス及びトランス1, 4及び1, 2-ポリブタジエンの両方）、フルオロエラストマー（例えば、フッ素化ポリエチレン）、シリコンゴム、及びウレタンエラストマーが含まれる。フィブリルの外に、エラストマーは一種類以上の充填剤、例えば、カーボンブラック、シリカ、又はそれらの組合せを含むのが好ましい。充填剤の全量に対する複合体中のフィブリルの量の比は、少なくとも1:4又はそれ以上（例えば、1:5、1:6等）である。複合体はタイヤ又はその部品（例えば、タイヤトレッド又はケーシング）、密封材、溶液、又は接着剤の形態で与えられるのが好ましい。

第三の態様として、本発明は、エラストマーマトリックス中に炭素フィブリルを混入することにより複合体を製造し、然もそのフィブリルの量は抵抗又は誘導加熱を可能にするのに充分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに充分な量であり、前記複合体を抵抗又は誘導加熱して硬化を行わせる諸工程を含むエラストマー硬化法を特徴づけるものである。

第四の態様として、本発明は、エラストマーマトリックス中に電気伝導性添加物を混入することにより複合体を製造し、然もその添加物の量はエラストマーの物理的状態を電気的に監視検出するのを可能にするのに充分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに充分な量であり、前記複合体の電気的性質（例えば固有抵抗）をエラストマーの物理的状態の指標として監視検出する諸工程を含むエラストマーの物理的状態の監視検出方法を特徴づけるものである。この態様の好ましい具体例として、電気伝導性添加物は炭素フィブリルを含む。別の好ましい具体例として、複合体はタイヤの形をしており、そのタイヤの内部圧力が監視検出される。その方法は切れ、裂け、孔の存在についてエラストマー（例えば、コンベアーベルト又はホースの形のものを）を監視検出するのに用いるのも好ましい。

第三及び第四の態様の好ましい具体例として、複合体中のフィブリルの量はエラストマー100部当たり25部より少なく、一層好ましくはエラストマー100部当たり10部より少ない。好ましいフィブリルは上述のものである。

第五の態様として、本発明は、エラストマー100部当たり少なくとも25部のフィブリルをエラストマー中に分散させることによりマスターバッチを製造し、前記マスターバッチの予め定められた部分に、マスターバッチを製造するのに用いたエラストマーと同じ又は異なったエラストマーを付加的量配合して複合体を製造する諸工程を含むエラストマー複合体の製造方法の特徴づけるものである。好ましくは最終的複合体中のフィブリルの量はエラストマー100部当たり25部より少なく、一層好ましくは10部より少ない。好ましいフィブリルは

上で述べたようなものである。マスターバッチの製造中、又は配合工程中、カーボンブラックを複合体に添加してもよい。

第六の態様として、本発明は、エラストマーの機械的性質を改良するのに充分な量の炭素フィブリルをエラストマー マスターバッチ中に混入することを含むエラストマー補強方法の特徴づけるものである。それらフィブリルは、本発明の第一及び第二態様について上で述べたものと同様である。

本発明は、良好な靱性、抗張力、引き裂き強度、クリーム及びダイ膨潤抵抗、及び生の抵抗（即ち硬化前の強度）を示すフィブリル補強エラストマー複合を与える。それら複合体も、良好な硬化、応力・歪み特性、及び摩耗抵抗（比較的軟らかいエラストマー マトリックスを用いた場合でも）を示し、低い比重を有する。改良された摩耗抵抗により、それら複合体から製造された物品に牽引、ローリング抵抗、及びトレッド摩耗についての有利な均衡を達成することができる。更に、これらの利点は低いフィブリル含有量で達成される。

フィブリルの電気的性質から更に利点を得られる。フィブリルは電気伝導性なので、それらはエラストマー マトリックスを補強すると同時に、マトリックスを電気伝導性にする二重の機能を果たさせるために用いることができる。電気伝導性複合体は、抵抗又は誘導加熱により硬化することができ、それによって慣用的加熱硬化に屢々伴われていた熱移動及びコスト上昇の問題を回避することができる。電気的に硬化することができることにより、フィブリル充填複合体を、ゴム・ゴム結合（例えば、タイヤトレッドをタイヤケーシングに結合する場合）、ゴム・金属結合、及びゴム・セラミック結合を形成するような種々の結合操作、及びタイヤ及びコンベアーベルトの如き製品のゴム補修系統での接着剤として特に役立つものにすることができる。

複合体の電気伝導性は、ゴムチューブ、タイヤ、トレッド、及び関連製品の押出しの如き用途でも有用である。更に、それら複合体は部分的に電気的に硬化して、複合体に付加的形状安定性を与えることができる。本発明は、内部圧力の如き複合体の物理的変化を電気的に監視検出することができる設計製品も可能にする。例えば、タイヤ、空気スプリング、ホース又はコンベアーベルトの状態を簡単に且つ効果的に監視検出することができる。

#### 摩擦材料

第一の態様として、本発明は、カーボンフィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料から製造されたブレーキ又はその部品を特徴づけるものである。

第二の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料から製造されたクラッチ又はその部品を特徴づけるものである。

第三の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料から製造された自動変速円盤又はその部品を特徴づけるものである。

第四の態様として、本発明は、炭素フィブリルが混入されたマトリックスを含む摩擦材料の形の複合体を特徴づけるものである。

好ましい具体例として、フィブリルの量は20重量%（樹脂に基づく）に等しいか又はそれより少なく、一層好ましくは5～10重量%である。

フィブリルは、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管であるのが好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に亘って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を持たないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。この形態を有し、黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基（例えば、カルボニル、カルボン酸、カルボン酸エステル、エポキシ、ビニルエステル、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、又はアミド基）、又はそれらの誘導体（例えば、スルフヒドリル、アミノ、又はイミノ基）に結合されているフィブリルであるのも好ましい。

好ましいマトリックス材料は、炭素及び熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂である。一種類以上の付加的充填剤を同様に添加するのも好ましい。好ましい充填剤の例には、金属、ガラス、セラミック、炭素、又はポリアラミド繊維、又は黒鉛、粘土、硫酸バリウム、珪藻土、シリカ、マグネシア、ベリリア、アルミナ、炭化珪素、炭酸珪素、二酸化チタン、又はカーボンブラックの如き粒状物が含まれる。摩擦材料に好ましい用途の例には、クラッチ、自動変速円盤、及びブレーキ（例えば、ブレーキパッド及びシューズのための裏打）が含まれる。

フィブリル含有複合体から製造された摩擦材料から製造された物品は、良好な摩擦特性及びフェード（f a d

e) 抵抗を示す。これらの性質は上昇させた温度で維持され、そのような温度に屢々かけられる、野外乗り物、レーシングカー、装甲車、及び自動車のディスクブレーキを含めた仕事量の大きな用途に特に有用な品質である。更に、それら摩擦材料は上昇させた温度での剥離及び亀裂に対する抵抗性を有する。

#### 混成複合体

本発明は、第一の態様として、一次繊維補強剤と、その一次補強剤に対し無作為的に配向し、マトリックス全体に互って均一に分散した二次補強剤とを混入したマトリックスを含む混成複合体を特徴づけるものである。

好ましい具体例として、一次補強剤の平均直径は二次補強剤の平均直径の少なくとも10倍、一層好ましくは少なくとも100倍の大きさである。マトリックス中の二次補強剤により形成される凝集物の殆どは好ましくは10 $\mu$ m以下、好ましくは0.5 $\mu$ m以下である。

二次補強剤には好ましくは炭素微細繊維（即ち、1 $\mu$ mに等しいか又はそれより小さな直径を有する炭素繊維）、ウイスキー（即ち、単結晶繊維）、細断繊維（即ち、長さが1/16～2inの程度の不連続繊維）、及び粒状材料、例えばシリカ又はカーボンブラックが含まれる。炭素フィブリル、好ましくはフィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管である炭素フィブリルも好ましい。実質的な平行性の一つの特徴は、スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573に記載されているように、フィブリル軸に投影した黒鉛層の長さが、フィブリルの外径に対して比較的長い距離に互って伸びている（例えば、少なくともフィブリル直径の2倍、好ましくはその直径の少なくとも5倍になる）ことである。これらのフィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆（即ち、フィブリルを製造するのに用いたガス供給物の熱分解から生じた熱分解的に付着した炭素）を持たないのが好ましい。フィブリルは3.5～75nm（両数字を含む）の直径を有し、少なくとも5の長さ対直径比を有するのが好ましい。マトリックス中に混入された二次補強剤の量は、好ましくは20体積%に等しいか又はそれより少なく、1～10体積%であるのが一層好ましい。

好ましい一次補強剤には連続的繊維が含まれる。好ましい連続的繊維の例には、炭素、ガラス、セラミック（例えば、硼素、アルミナ、又は炭化珪素）、及びポリアラミド（例えばケブラー（Kevlar））繊維が含まれる。これらの繊維は、織り、編み、捲縮にかけてあってもよく、或は直線状でもよい。連続的繊維と同じ種類の材料から作られた不連続繊維を含む一次補強剤も好ましい。

好ましいマトリックス材料には、有機熱硬化性及び熱可塑性樹脂が含まれる。好ましい熱硬化性樹脂の例には、エポキシ、ビスマレイミド、ポリイミド、及びポリエステル樹脂が含まれる。好ましい熱可塑性樹脂の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド（例えばナイロン）、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエーテル、エーテル、ケトン、ポリエーテル、スルホン、ポリエーテルイミド、配向ポリエチレン、液晶重合体、及び反応射出成形樹脂が含まれる。他の好ましいマトリックス材料には、無機重合体（例えば、ガラスの如き重合体無機酸化物）、金属（例えば、アルミニウム又はチタン合金）、セラミック（例えば、ポर्टランドセメント又はコンクリート）、及び炭素が含まれる。

第二の態様として、本発明は、一次繊維補強剤及び二次繊維補強剤が混入され、前記一次補強剤が前記二次補強剤の平均直径の少なくとも1000倍の平均直径を有するマトリックスを含む混成複合体を特徴づけるものである。

第二の態様の好ましい具体例として、二次補強剤はマトリックス中に均一に分散され、一次補強剤に対し無作為的に配向されている。好ましい二次補強剤は上述の如き炭素フィブリルである。好ましいマトリックス材料、一次補強剤、凝集物粒径、及び二次補強剤の量は上述の通りである。

本発明は、混成複合体を製造する方法も発明として特徴づけるものである。

本発明は、一次補強剤だけを含有する複合体では得ることができない性質を有する混成複合体を与える。二次補強剤は一次補強剤に対し無作為的に配向され、マトリックス中に均一に分散されている（マトリックス全体に互って凝集物粒径が小さいことにより測定される）ので、一次補強剤よりもむしろマトリックスによって通常支配されている横方向及び内部層状性が改良される。更に、二次補強剤は一次補強剤よりも実質的に小さいので、それをマトリックス中に混入しても一次補強剤の性質を損なうことはない。更に、一次補強剤の層間ではなく、マトリックス全体に互って二次補強剤を分散させることにより、一次補強剤の織り目或は積層の破壊或は変形を避けることができる。

他の特徴及び利点は、好ましい態様についての次の記載及び請求の範囲から明らかになるであろう。

#### 好ましい具体例についての記述

最初に図面について簡単に述べる。

図面は本発明を具体化した二次元的混成複合体の概略的断面図である。

#### 配合方法

複合体は次のようにして製造されるのが好ましい。マトリックス材料及び一種類以上の充填剤を、粉末粉碎に慣用的に用いられている型の攪拌ボールミル中に入れる。ミル中でこれらの材料を機械的回転子の攪拌作用による剪断力と、攪拌中ミルに添加される粉末粉碎用に慣用的に用いられている種類の粒状粉碎媒体による衝撃力との両方にかける。粉碎操作が終わったならばそれらの粒状物を除去する。しかし、金属及びセラミックマトリックスの場合には、マトリックス自身（それらは粉末の形で添加されている）が衝撃力を生ずることができるので、別の粉碎媒体を添加する必要はない。

粘度調節剤を粘稠なマトリックス・充填剤混合物に添加し、その固有の粘度を粉碎が容易になるのに十分な低い値まで低下させる。粘度調節剤は、マトリックス材料が高分子量の熱可塑性又は部分的に硬化した熱硬化性樹脂である場合には特に有用である。適切な粘度調節剤の例には、水、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、イソプロパノール、又は鉱油の如き溶媒が含まれる。ミル掛け操作に続き、例えば、真空乾燥、水蒸気追い出し、又は冷凍乾燥により溶媒を除去する。粘度調節剤はミル掛けが終わった時マトリックス又は充填剤の一部になるような材料でもよい。そのような調節剤の例には、ミル掛け時マトリックス材料と化学的に反応する反応性希釈剤と呼ばれる単量体（例えば、スチレン、トリアリルシアヌレート、ジアリルシアヌレート、多官能性アクリレート、及びジビニルベンゼン）が含まれる。粘度調節剤はマトリックス中に組み込まれてもよい。そのような場合には粘度調節剤はマトリックスの製造中例えば、溶液重合SBRの溶液及び重合反応から得られる熱可塑性物の溶液中に存在していてもよい。

適当な充填剤には不連続繊維（例えば細断ガラス又は炭素繊維）、ウィスカー（例えば、炭素又は炭化珪素ウィスカー）、粒状繊維（例えば、シリカ又はカーボンブラック）、炭素フィブリル、又はそれら充填剤のいずれか又は全ての組合せが含まれる。好ましくは、充填剤の平均直径（即ち、充填剤を構成する個々の粒子又は繊維の直径）は1 $\mu$ 以下の程度である。好ましいフィブリルは、小さな直径（好ましくは3.5～75 nm）及びフィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。それについてはテネット（Tennent）による米国特許第4,663,230号；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,675；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,676；スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149,573；及びマンデビル（Mandeville）その他による米国特許出願Serial No. 285,817に記載されている。これらのフィブリルは前期特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。好ましいマトリックス材料には、上の本発明の開示で記述したように、金属及びセラミック（例えばガラス）粉末、及び有機マトリックス、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエラストマー樹脂が含まれる。炭素フィブリル充填エラストマーの製造は、本願と同時に出願され、本願と同じ譲受人に譲渡されているバーバー（Barber）その他による「フィブリル充填エラストマー」と題する米国特許Serial No. 386,828に記載されており、それは参考のため全体的にここに入れてある。熱可塑性樹脂の場合、複合体は、樹脂及び充填剤を攪拌ボールミル中に入れ、次にドライアイスにミルに添加し、樹脂が脆い固体に変化する温度又はそれに近い温度まで内容物を冷却することにより製造されるのが好ましい。この形で樹脂はミル掛け時一層容易に粉碎され、一層均一な分散物を生ずる。ドライアイスはミル掛け時中蒸発し、従って、最終的分散物中に全く残らない。

ミル掛け時間によって充填剤凝集物の最終的大きさ、従って分散度が決定され、それは今度はその複合体が目的とする最終用途に依存する。例えば、伝導性網状組織を確立する内部粒子間接触を必要とする電気的用途では、凝集物が強度低下欠陥として働く機械的用途の場合よりも大きな凝集物を許容することができる。

炭素フィブリル（上述の如く製造されたもの）がスチレン・ブタジエンゴム（SBR）マトリックス中に分散された複合体を、上述の攪拌ボールミル法を用いて製造し、その性質を、慣用的内部混合及びロールミル配合法を用いて製造したフィブリル補強SBRマトリックスと比較した。表Iに示したそれらの結果は、攪拌ボールミルを用いて製造した複合体の方が優れた性質を有することを示している。

表 I

性 質	ロ ー ル ミ ル	ボ ー ル ミ ル
最終抗張力 (M P A)	6.7	10.1
破断時伸び (%)	255	395
延伸時モジュラス (M P a)		
100%	2.8	3.1
200%	5.2	5.4
300%	----	7.5
硬度 (I R H D)	64	64
トラウザー (Trouser) 裂け		
(K N / M)	5.4	6.0
リング疲労		
(破損までのキロサイクル)	12	40

表 I (続き)

性 質	ロ ー ル ミ ル	ボ ー ル ミ ル
D I N 摩 耗 :		
損失 (mm <sup>3</sup> )	203	189
指 数	95	102
熱蓄積 (°C)	70	65
抵抗率 (Ω cm)	2190	42

その配合方法は、本願と同時に出版され、本願と同じ譲受け人に譲渡されているクリーハム (Creehan) その他による「混成複合体」と題する米国特許 Serial No. 386, 822 (それは参考のため全体的にここに入れてある) に記載されている混成複合体のためのプレプレグ (prepreg) を製造するのに用いることもできる。

#### 静電的外側被覆のための複合体

次の実施例により、炭素フィブリルが混入されたシート状成形用配合物 (SMC) 複合体、ばら状成形用配合物 (BMC) 複合体、及び反応射出成形 (RIM) 複合体を記述する。好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4, 663, 230号; テネットその他による米国特許出願 Serial No. 871, 675; テネットその他による米国特許出願 Serial No. 871, 676; スナイダーその他による米国特許出願

Serial No. 149, 573; マンデビルその他による米国特許出願 Serial No. 285, 817 に記載されているように、小さな直径（好ましくは 3.5~75 nm）、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願 Serial No. 351, 967 に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

#### 実施例 1—RIM

フィブリル含有 RIM 複合体は、慣用的 RIM 処理装置を用いて製造される。そのような装置は、典型的には材料調整系、高圧計量導入系、混合ヘッド、型、及び型操作台を有する。

材料調整系は、複合体を製造するための反応物を保持するタンク（各反応物は別々のタンクに保存されている）、タンク全体に亘って均一な温度及び組成条件を維持するための攪拌器、及び反応物中に溶解したガスの適正な水準を維持するための温度制御系を有する。フィブリルは、最終的成形製品中に 1~4 重量%のフィブリルを与えるのに充分な量で一種類以上の反応物と予め混合されているのが好ましい。付加的タンクには、任意の付加的補強剤、例えば細断ガラス繊維と同様、顔料及び触媒の如き添加物が保存されている。好ましい反応物には、ポリオール及びポリイソシアネート（ポリウレタンマトリックスを製造するため）及びポリアミン及びポリイソシアネート（ポリ尿素マトリックスを製造するため）が含まれる。

典型的には、例えば軸方向又は径方向の高圧ピストンポンプ又はランス（lance）変位シリンダーからなる計量系は、反応物、フィブリル、及び付加的充填剤の適切な量を混合ヘッドへ計量して導入する。混合ヘッドは、例えば 1500~3500 psi の圧力で直接衝突させることにより反応物と充填剤が混合される室を有する。混合が完了した時、その混合物を型へ移し、そこで反応物を重合させて最終的部品を形成する。適当な型構造体には、機械加工された鋼又はアルミニウム、鋳造アルミニウム、カークサイト（kirk site）、スプレー金属、又は電気メッキ板、及び充填エポキシ樹脂が含まれる。重合中の典型的な型内部圧力は 25~100 psi である。成形温度は、当業者には容易に分かるように、用いられる特定の反応物によって変化する。ポリウレタン形成反応物の場合、型温度は約 130° F（±70° F）である。型操作台は型を配向させ、型内部圧力に耐える締止力を与え、型を開閉し、仕上げ部品の取り出し、清浄化、及び次の成形操作のための準備をするために型を配置する。

フィブリル含有 RIM 複合体は、種々の工業的及び消費者用成形製品に有用である。それらは自動車、トラック、又はバスの自動車部品、例えばバンパー、内装部品、計器板、一体的窓密封剤、ハンドル、ひじ掛け、保護覆い、車体パネルに特に有用である。それら部品は使用する前に被覆される。カーボンフィブリルを混入することにより、それら部品は静電被覆することができ、その製造を金属部品の処理と両立させることができる。

#### 実施例 2—SMC

フィブリル含有 SMC 複合体を慣用的 SMC 処理装置を用いて製造した。連続的ベルト又はベルトを持たないこの装置は、典型的には混合系、ペースト計量導入系、圧搾系、及び取り出し系を有する。

混合系では、未硬化樹脂（典型的には、不飽和熱硬化性ポリエステル又はエポキシ樹脂であり、それらは熱の適用によって硬化する）及び触媒、充填剤、濃化剤、離型剤、顔料、熱可塑性重合体（例えば、成形中の収縮を最小にするためにポリ塩化ビニル重合体及び共重合体、及びポリエチレン粉末）、難燃剤、及び紫外線吸収剤の如き添加物を配合して、シートに形成するのに適した柔らかい練り状物の粘度を有するペーストにする。そのペーストも炭素フィブリルを含有する。混合系はバッチ、バッチ／連続、又は連続式のものでよい。

ペーストを混合系からペースト貯槽へ移し、調節可能なドクターブレードを使用して上方及び下方プラスチック（例えばポリエチレン）キャリアフィルム上へ予め定められた厚さのペーストに計量して形成する。ドクターブレードの高さは最終的 SMC 複合体中の樹脂ペーストの量を決定する。2 枚のペースト被覆シートの上に補強剤、例えば、細断ガラス系、又は連続的ガラスロービングを適用してサンドイッチ状のものを形成する。付加的炭素フィブリルをこの段階で添加してもよい。炭素フィブリルの全量（即ち、ペーストの配合中に添加したフィブリルと、ペースト被覆シートに直接適用したフィブリルとの合計）は、樹脂に基づいて 1~4 重量%であるのが好ましい。

圧搾機はそのサンドイッチ状のものを圧搾して、樹脂ペーストがフィブリル及び他のすべの補強剤を濡らすようにする。典型的には、圧搾機は一連の鋸歯状鋼ローラー又は 2 本ワイヤーメッシュベルト圧搾機構からなる。次に圧搾機から出てきたシートを、例えば巻取りターレットにより取り上げ、ロールに形成する。複合体の完全なロールが出来たならば、シート（典型的には、2~5 ft 幅）を切り取り、第二巻取りターレットへ移す。次にロールがほどけないようにテープで止め、紫外線又は湿分による汚染を防ぐため蒸気障壁套管を適用する。そ

のロールを約85～90°Fに維持した熟成室中で約1～7日間貯蔵し、均一で再現性のある成形用粘度を与える。次にシートを切断し、例えば、圧搾又は嵌合ダイス成形を用いて希望の部品に成形する。

このようにして製造された成形部品は種々の用途に有用である。自動車工業では、それらは加熱及び通風装置の部品、ボンネット、トランク、側壁板、フェンダー、屋根板、フェンダー延長部分を含む前端的、ヘッドランプ及びグリルのための取付け部材、及びトラックのための運転台部品（例えばフード）として有用である。成形複合体は電氣的スイッチギア容器、電気ドリルの如き手動電力工具のための容器、空調機及び皿洗い機の如き器具のための容器としても有用である。フィブリル含有RIM複合体の場合のように、それら部品を静電的に被覆することができる。

### 実施例3—BMC

フィブリル含有BMC複合体は慣用的BMC処理装置を用いて製造される。典型的には、この装置は二つの混合機からなる。第一の混合機、例えば簡単なプロペラ型又はペイント工業で用いられている種類の溶解器又は分散器を用いて、樹脂（例えば、SMC複合体の場合のように不飽和熱硬化性ポリエステル又はエポキシ樹脂）と、粒状充填剤、離型剤、着色剤、触媒、濃化剤、低プロファイル（profile）添加物とを混合する。炭素フィブリルを樹脂混合物へ添加するのも好ましい。成分をよく混合して、樹脂全体に添加物及びフィブリルを分散させる。得られた混合物を次に第二高負荷混合機、例えば固練り混合機又は二軸混合機へ移し、ガラス繊維（細断糸又は細断スパンロービングの形をしている）、アスベスト、サイザル麻、及び有機繊維の如き付加的補強剤を添加する。付加的量の炭素フィブリルはこの時に添加してもよい。炭素フィブリルの全量（即ち、両方の混合段階中で添加したフィブリルの合計）は樹脂に基づいて1～4重量%である。

第二混合機により、得られる混合物がパテの粘度を持つようになるまで成分を混合する。次にそのパテを熟成する（例えば、77°Fで約4時間）。熟成が完了した時、そのパテを直接形成するか、又は必要になるまで密封冷凍プラスチック袋中に保存する。パテは取扱い及び保存をし易くするため、熟成前に棒又は丸太状の形に押出してもよい。

フィブリル補強BMC前混合物を、慣用的熱硬化成形法、例えば、圧搾、転移、又は熱硬化射出成形を用いて、型の細部にまで前混合物を流入させるのに十分な圧力で成形する。典型的な成形圧力は約100～1500 psiの範囲である。成形された部品はSMC成形部品と同じ多くの用途で有用である。付加的な用途には、自動車のヒーター容器及び関連する導管が含まれる。RIM及びSMC成形部品と同様に、BMC成形部品を、電気伝導性下地被覆を前以て適用することなく、静電被覆することができる。

上述の実施例の外に、フィブリルを多くの種類のマトリックス（例えば、熱可塑性及び熱硬化性マトリックスの如きもの）の中へ混入し、得られた複合体に、直接表面を静電被覆することができる充分な電気伝導性を与えることができる。

### 伝導性被覆及びインク

#### A. 粉末及び液体被覆

粉末及び液体被覆の両方共、炭素フィブリルが混入された重合体結合剤からなる。粉末被覆に好ましい結合剤には、次の熱硬化性樹脂が含まれる：ウレタン、ポリエステル、エポキシ、エポキシ、ポリエステル、ポリエステル、トリグリシジル、イソシアヌレート、及びウレタン又はエポキシ型ポリエステル。適切な熱可塑性樹脂には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド（例えばナイロン）、ポリ塩化ビニル、及び熱可塑性ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート）が含まれる。結合剤の分子量は、それが室温で固体になるように充分高いものである。液体被覆の場合、好ましい樹脂は熱可塑性ポリエステル及びポリウレタンである。結合剤の分子量は、それが室温で液体であるように充分低いものである。

電気伝導性被覆を形成するためには、1～4%（樹脂の重量に基づく）の炭素フィブリルを結合剤中に混入するのが好ましい。そのような含有量は、被覆が適用される誘電体部品（例えばプラスチック）の外側被覆を直接静電的に形成するのに充分な量である。適用後のこのような被覆の抵抗率は典型的には $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以下の程度である。

好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4,663,230号；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,675；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871,676；スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149,573；マンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285,817；及びマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351,967に記載されているように、小さな直径（好ましくは3.5～75 nm）、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他



による米国特許出願 Serial No. 351, 967 に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

それら被覆は、結合剤、フィブリル、及び顔料の如き添加物を剪断混合で一緒にすることにより製造される。混合が完了した時、それら被覆を直接金属又は成形プラスチック部品に適用するか、又は必要になるまで保存する。

被覆は、自動車本体パネルの如きシート成形用配合物 (SMC) 及びばら状成形用配合物 (BMC) 圧搾成形部品に、型中で静電的に適用される。被覆した部品は次にそのまま用いるか、又は第二被覆、例えば仕上げ被覆を表面に静電被覆する。どちらの場合でも、被覆を電気伝導性にするために結合剤にフィブリルを添加することによって直接表面を静電被覆することができる。

#### B. インク

抵抗性及び伝導性インクのための好ましい重合体結合剤は、熱硬化性エポキシ樹脂及び熱可塑性ポリエステル樹脂 (例えば、ポリエチレン テレフタレート) である。インクは溶液又は溶媒分散物の形で与えられてもよい。

好ましいフィブリルは、粉末及び液体被覆の場合について上で述べたものである。結合剤中に混入されたフィブリルの量は、希望の抵抗率水準の関数であり、それは今度はそれらインクが目的とする用途に依存する。一般に、 $10^{-2} \sim 10^6 \Omega \text{ cm}$  の範囲の抵抗率を有する抵抗性インクの場合、1~30重量%のフィブリルが混入される。例えば、金属箔の存在により比較的低い抵抗率を既に有する伝導性インクの場合、インクの抵抗率を細かく調節するのにフィブリルが用いられ、銀箔の量を調節することだけでは得ることができないか又は実際的でない抵抗率の値を得ることができるようになる。従って、フィブリルの混入量は、銀充填結合剤の抵抗率及び目的抵抗率の値に依存する。一般に20~50重量%のフィブリルが、 $1 \Omega \text{ cm}$  よりも大きな抵抗率を有する銀充填結合剤の抵抗率を  $1 \Omega \text{ cm}$  より小さい値に低下させるために混入される。

伝導性粉末及び液体被覆について上で述べたのと同じ手順を用いてインクが製造される。それらを次にプリント回路基板の如き基体、又はそのような基体のための使い捨てドナー (donor) シートの上に慣用的スクリーンプリント法によりスクリーンプリントして抵抗器 (抵抗性インクの場合) 又は電子部品を接続するための伝導性線路 (伝導性インクの場合) を形成する。インクの一定した伝導性のため、レーザー切削を行う必要はなく、多層成形回路板にそれらインクを用いることができる。

#### エラストマー

フィブリルをエラストマー マトリックス中に分散させることにより複合体を製造する。好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4, 663, 230号; テネットその他による米国特許出願 Serial No. 871, 675; テネットその他による米国特許出願 Serial No. 871, 676; スナイダーその他による米国特許出願 Serial No. 149, 573; マンデビルその他による米国特許出願 Serial No. 285, 817、に記載されているように、小さな直径 (好ましくは  $3.5 \sim 75 \text{ nm}$ )、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願 Serial No. 351, 967 に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。好ましいエラストマー マトリックスには、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム (ランダム及びブロック共重合体の両方)、ポリイソプレン、ネオプレン、クロロプレン、ポリブタジエン (シス及びトランス1, 4及び1, 2-ポリブタジエンの両方)、フルオロエラストマー (例えば、フッ素化ポリエチレン)、シリコーンゴム、及びウレタン エラストマー (例えば、スパンデックス (Spandex)) が含まれる。

低いフィブリル含有量が好ましい。一般にエラストマー100部当たり1~10部のフィブリルが添加される。カーボンブラック及びシリカの如き充填剤も添加してよい。好ましくは各1部のフィブリルに対し4部の充填剤が用いられる。

フィブリル充填エラストマー複合体を製造するのに用いられる特別な配合方法は、求められる最終的性質、エラストマー マトリックスの種類、必要な分散度、及びフィブリルの外に添加される充填剤の種類に依存する。例えば、別々に添加される補強剤が存在しない場合でも、かなりの強度値を有する天然ゴムの如きゴム マトリックスの場合には、バンバリー及び二軸ロールミルの如き慣用的配合装置を用いて複合体を製造することができる。しかし、高度に均一な分散が望まれる場合、ボールミルの如き方法を用いてフィブリルを先ず粉砕する。よく分散した混合物を得るための特に有効な方法は、本願と同時に出願され、本願と同じ譲受け人に譲渡されているクリーナム (Crehan) による「均一な分散物の製造」と題する米国特許出願 Serial No. 386, 912 (その記載は参考のため全体的にここに入れてある) に記載されているように、フィブリル、エラ

ストマー マトリックス、及び任意の他の充填剤を低粘度添加剤（例えば、油又は液体溶媒）及び粉碎促進材（例えば、研磨材粒子）と一緒にし、スラリーを形成し、次にそのスラリーを高速度で、例えば攪拌ボールミル又は摩滅機中で攪拌することを含んでいる。粘度調節剤もマトリックスに、例えば、溶液重量SBRの場合に添加してもよい。攪拌が完了したならば、例えば、真空乾燥、水蒸気追い出し、又は冷凍乾燥により溶媒を除去することができる。次に混合物をそのまま成形するか、又は例えばバンバリー又は二軸ロールミルでさらに高剪断混合にかけ、それから成形してもよい。

配合中、フィブリルの量は最終的複合体中の希望のフィブリルの量に合うように選択され、エラストマーマトリックスに直接添加してもよい。しかし、フィブリル充填複合体を次のようにして製造してもよい。エラストマーと多量（25部）のフィブリルとを先ず一緒にし、マスターバッチを形成する。次に、最終的複合体中の目的とする量（例えば5〜10部）のフィブリルが得られるように計画した適当な量のマスターバッチを、上述の如き付加的エラストマーと混合し、最終的複合体を形成する。

それら複合体を、慣用的エラストマー成形法を用いて熱の適用又は抵抗又は誘導加熱により種々の物品に形成することができる。特に有用な物品には、タイヤ、及びトレッド及びケーシングの如きタイヤ物品、密封剤、及び振動吸収材が含まれる。未硬化複合体は、接着剤及び結合剤として、例えば、タイヤ及びコンベアーのための補修配合物として有用である。接着剤は誘導又は抵抗加熱によその場で硬化することができる。フィブリル充填エラストマーから製造された物品の物理的性質（例えば、タイヤの空気圧）を電気的に監視検出することができる。

上述の炭素フィブリルの外に、例えば、ジース（Geus）その他による1986年10月22日に公開された欧州特許出願第0 198 558に記載されているような、結晶黒鉛構造及びフィブリル軸に沿って黒鉛層が魚骨状に配列したものと定義にされる形態を有するフィブリルも適切である。これらのフィブリルは少なくとも5 nmの直径を有する単結晶金属粒子触媒（例えば鉄）上に炭化水素ガスを250〜800℃の温度で蒸着させることにより製造される。

#### 摩擦材料

好ましい摩擦材料は、炭素フィブリル及び他の充填剤が混入された有機樹脂結合剤を含む。成分の相対的量は、摩擦材料が目的とする特定の用途に依存する。例えば、フェード抵抗及び停止力が問題になる大きなトラックのためのブレーキシューズの如き高負荷用途の場合には、自動車の円盤ブレーキパッドに比較して一層多量のフィブリルが用いられるであろう。典型的には、フィブリルの量は、樹脂に基づき組成物の20重量%迄である。

樹脂結合剤は、使用中に遭遇する上昇した温度に耐えることができないと耐えなければならない。フェノール樹脂は、熱劣化に対する抵抗が優れており、比較的成本が低いので好ましい。フィブリルの外に好ましい充填剤には金属（例えば真鍮）繊維、ポリアラミド繊維（例えば、E. I. デュポン・ド・ヌマー・アンド・カンパニーから市販されているケブラー繊維）、珪藻土及び硫酸バリウムの如き鉱物充填剤、黒鉛、及び細断炭素繊維が含まれる。フィブリルを混入することにより、これらの添加物の量を慣用的摩擦材料組成物に比較して少なくすることができる。

好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4, 663, 230号；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 675；テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 676；スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573；及びマンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285, 817、に記載されているように、小さな直径（好ましくは3.5〜75 nm）、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351, 967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

摩擦材料は、樹脂、フィブリル、及び他の添加物を剪断力の下で乾式混合し、次に得られた混合物を上昇させた温度で慣用的熱硬化成形法、例えば、圧搾又は組合せダイ成形を用いて成形することにより製造される。フェノール樹脂中に8重量%の炭素フィブリル（上述の如き）を含み、金属繊維、珪藻土、硫酸バリウム、ケブラーポリアラミド繊維、黒鉛、及び炭素繊維も含んでいる摩擦材料を、円盤ブレーキ裏打板の形に製造した。それらブレーキは、フィブリルを含まない組成物に比較して低いフェード〔ダイノモメーター（Dynamometer）試験により測定して〕を示し、高温で改良された摩擦を示した。それらブレーキは高温（750°F）で亀裂及び剥離に対し改良された抵抗性も示した。

#### 混成複合体

好ましい混成複合体は、一次補強剤が約1〜10 μの程度の平均直径を有する連続又は不連続繊維からなり、

二次補強剤が炭素フィブリルからなる複合体である。好ましいフィブリルは、テネットによる米国特許第4, 663, 230号; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 675; テネットその他による米国特許出願Serial No. 871, 676; スナイダーその他による米国特許出願Serial No. 149, 573; 及びマンデビルその他による米国特許出願Serial No. 285, 817、に記載されているように、小さな直径(好ましくは3.5~75nm)、フィブリル軸に実質的平行な黒鉛層を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たないものである。これらのフィブリルは前記特許及び特許出願に記載されているようにして製造される。それらフィブリルはマッカーシーその他による米国特許出願Serial No. 351, 967に記載されているように、フィブリル表面に酸素含有官能基を導入するように処理してもよい。

複合体は、一方向性複合体(即ち、一次補強剤が個々の連続的繊維で、それらの全てが互いに平行に配列されており、そのためそれらがマトリックスを主として一方向にだけ補強されている複合体)、一方向性テープ又は織物の二次元的層状体又は積層体(即ち、一次補強剤が連続的繊維で、単一の面内でマトリックスを二つ以上の方向で補強している複合体)、多次元的層状体又は積層体(即ち、連続的繊維による補強が単一の面に限られていない複合体)、及び不連続繊維補強等方性複合体(即ち、一次補強剤としての不連続繊維、例えば、細断ガラス又は炭素繊維、又は炭素ウィスカがマトリックス全体に互って無作為的に配向し、均質な補強を与えている複合体)でもよい。熱硬化性樹脂は、一次補強剤が連続的繊維である場合に好ましいが、熱可塑性と熱硬化性樹脂の両方は不連続繊維の場合に適切である。

図面は、一次補強剤繊維14及び炭素フィブリル16の層でエポキシマトリックス12が補強された二次元的織物積層体10を示している。一次繊維12はポリアクリロニトリル系炭素繊維である。一次繊維の各層は単一の面内で二つの相互に直角な方向に織られてエポキシマトリックス12を補強している。炭素フィブリル16はマトリックス12全体に互って均一に分散しており、一次繊維14に対し無作為的に配向している。

複合体は次のようにして製造される。樹脂(混合し易くするため、粘稠な液体、ペースト、又は溶融物の形をしている)全体にフィブリルを分散させてプレプレグを形成する。フィブリル凝集物の大部分が0.5µmより小さい平均直径を有するよく分散したプレプレグを得るための特に有効な方法は、本願と同時に出版され、本願と同じ譲受人に譲渡されているクリーハムによる「均一な分散物の製造」と題する米国特許出願Serial No. (その記載は参考のため全体的にここに入れてある)に記載されているように、フィブリル、マトリックス、及び任意の他の充填剤を低粘度添加剤(例えば、油又は液体溶媒)及び粉碎促進材(例えば、グリット粒子の如き研磨材粒子)と一緒にし、スラリーを形成し、次にそのスラリーを高速度で、例えば攪拌ボールミル又は摩滅機中で攪拌することを含んでいる。攪拌が完了したならば、例えば、真空乾燥、水蒸気追い出し、又は冷凍乾燥により溶媒を除去することができる。もし一次補強剤が不連続繊維であるならば、それらをフィブリルと一緒に樹脂に添加することができる。もし一次補強剤が連続的繊維であるならば、樹脂・フィブリル混合物を慣用的含浸法を用いて一次補強剤に適用し、樹脂・フィブリル混合物が一次補強剤に濡らすように注意を払う。次に複合体を慣用的成形法を用いて成形及び硬化する。図面に示された複合体は次のようにして製造された。

9部のN, N, N', N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンビスベンゼンアミン(チバ・ガイギー社からMY720エポキシとして市販されている)、1部のビスフェノールAとエピクロロヒドリン(チバ・ガイギー社からGY6010エポキシとして市販されている)、及び5部の4,4'-ジアミノジフェニルスルホン硬化剤(チバ・ガイギー社からHT976硬化剤として市販されている)を、或る体積の炭素フィブリル(前記スナイダーその他による出願に記載されているようにして製造されたもの)と、フィブリルが樹脂全体に互って均一に分散するまで攪拌ボールミルを用いて(前記クリーハムの出願に記載されているようにして)混合した。製造した試料のフィブリルの体積分率は全樹脂含有量に基づき0.01~0.05の範囲にあった。次に混合物を、織ったポリアクリロニトリル系炭素繊維織物〔24×23(±1)のヤーン数及び10.7オンス/平方ヤード(±1)の面積密度を有するセリオン(Celion)3Kヤーンのテクニウィーブ(Techniweave)8ハーネス・サテン織物(Harness Satin Weave)8HSスタイル3K-175-8H〕の6枚重ね積層体に手で適用した。複合体織物の体積分率は0.60±0.02であった。得られた複合体を次に成形し、硬化し、最終的複合構造体を形成した。フィブリルの体積分率が0.025である複合体の諸性質を測定し、フィブリルを含まない対照試料と比較した。それらの結果は無作為的に配向した均一に分散したフィブリルは、圧縮強度、短距離剪断強度、面内剪断強度、トランス層抵抗率の如きマトリックス主導型特性、及び曲げ強度及びモジュラスの如きマトリックス成分主導型特性を、引張り強度及びモジュラスの如き連続繊維主導型特性を阻害することなく、改良することを示していた。

他の態様は次の請求項の中に含まれている。

(57) 【特許請求の範囲】

1. 0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含む反応射出成形ポリマーマトリックスを含む電気伝導性成形複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性成形複合体。

2. 0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むポリマー樹脂マトリックス（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を除く）を含むブレ混合物の成形生成物を含む電気伝導性複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性複合体。

3. フィブリルの量が、直接表面を静電被覆するのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに十分な量である請求項1又は2に記載の複合体。

4. 複合体の電気伝導度が、同じ量のカーボンブラックを充填した同じマトリックスの複合体の電気伝導度よりも大きい請求項1又は2に記載の複合体。

5. フィブリルの量が静電気を消失させるのに十分な大きさの電気伝導度を複合体に付与するのに充分である請求項1又は2に記載の複合体。

6. フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項1又は2に記載の複合体。

7. 黒鉛層の外側表面が、複数の酸素含有基、又はそれらの誘導体に結合している請求項6に記載の複合体。

8. マトリックスが熱可塑性材料からなる請求項1又は2に記載の複合体。

9. マトリックスが熱硬化性材料からなる請求項1又は2に記載の複合体。

10. 鋳型に射出され、その中で重合し、反応射出成形ポリマーマトリックスを成形することのできる1以上の液体反応物を含む、反応射出成形に適した形の電気伝導性複合体組成物であって、前記複合体は、0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含み、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性複合体組成物。

11. 樹脂及び0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むブレ混合物組成物であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径がフィブリルの直径の1000倍以下であるブレ混合物組成物。

12. フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に含まない請求項10又は11に記載の組成物。

13. 黒鉛層の外側表面が、複数の酸素含有基、又はそれらの誘導体に結合している請求項12に記載の組成物。

14. 液体反応物が一種類以上のポリオール、ポリイソシアネート、又はポリアミンからなる請求項10に記載の組成物。

15. 樹脂が熱硬化性樹脂からなる請求項11に記載の組成物。

16. 0.5～20重量%の、3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させた反応射出成形マトリックスを含む伝導性複合体の製造方法であって、

重合してマトリックスを形成することができ一種類以上の液体反応物にフィブリルを混合し、混合物を得る工程、

前記混合物を型中に導入する工程、及び

前記混合物を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形部品の形の複合体を製造する工程を含み、

前記フィブリルが凝集体の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集体の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断および衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

17. 0.5～20重量%の炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させたシート状成形用配合物を含む伝導性複合体の製造方法であって、

3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であるフィブ

リルを樹脂（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を除く）と混合し、混合物を得る工程、及び前記混合物をシートに成形する工程を含み、

前記フィブリルが凝集物の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集物の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断および衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

18. 複合体を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形部品の形の複合体を製造することを更に含む請求項16に記載の方法。

19. 0.5～20重量%の炭素フィブリルを均一にマトリックス材料に分散させたばら状成形用配合物を含む複合体の製造方法であって、

フィブリルを樹脂と混合し、成形に適したパテを形成する工程を含み、

前記フィブリルが凝集物の形態であり、前記フィブリルと前記マトリックス材料の混合工程が、フィブリルによって形成された凝集物の直径をフィブリルの直径の1000倍以下に減少させるのに十分な反応時間を含めた反応条件下においてせん断および衝撃力の併合力をかけるものである伝導性複合体の製造方法。

20. 複合体を圧力及び温度を含む反応条件下で成形して成形部品の形の複合体を製造することを更に含む請求項19に記載の方法。

21. 成形部品の表面を直接静電被覆することを更に含む、請求項16、18及び20のいずれか1項に記載の方法。

22. 0.5～20重量%の均一に分散された、3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含むブレーキ又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態であるブレーキ又はその部品。

23. 0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含むクラッチ又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態であるクラッチ又はその部品。

24. 0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルを含むマトリックスを含む摩擦材料を含む自動変速ディスク又はその部品であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である自動変速ディスク又はその部品。

25. フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管を含み、フィブリルの長さ対直径比が少なくとも5である請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

26. フィブリルの直径が3.5～75nm（両端の数字を含む）であり、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項25に記載の物品。

27. 黒鉛層の外側表面が複数の酸素含有基、又はその誘導体に結合されている請求項25に記載の物品。

28. マトリックスが炭素を含む請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

29. 金属、ガラス、セラミック、炭素、又はポリアラミド繊維からなる群から選択される一種類以上の充填剤を更に含む請求項22、23又は24のいずれか1項に記載の物品。

30. 充填剤が、黒鉛、粘土、硫酸バリウム、珪藻土、シリカ、マグネシア、ベリリア、アルミナ、炭化珪素、二酸化チタン、又はカーボンブラックの一種類以上からなる請求項29に記載の物品。

31. マトリックス材料と0.5～20重量%の均一に分散された炭素フィブリルとを含む摩擦材料の形態の複合体であって、

前記マトリックスは、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択された樹脂を含み、

前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態である摩擦材料の形態の複合体。

32. フィブリルが、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管を含み、前記フィブリルが少なくとも5の長さ対直径比、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、連続的熱分解炭素外側被覆を実質的に持たない請求項31に記載の複合体。

33. エラストマーマトリックス（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を除く）と凝集物の形態である炭素フィブリルとを含む複合体であって、

前記フィブリルは連続的熱分解炭素外側被覆を持たず、フィブリル軸に実質的に平行な黒鉛層を有する管からなる形態を有し、3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5であり、

前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有し、複合体中のフィブリルの量がエラストマー100部当たり25部より少ない複合体。

34. エラストマーマトリックスと凝集物の形態の炭素フィブリルとを含む複合体であって、

前記フィブリルは、結晶黒鉛構造を有し、フィブリル軸に沿った黒鉛層の魚骨状配列として定義される形態を有し、フィブリルの直径は100nmよりも小さく、

前記凝集物は、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する複合体。

35. エラストマーのマトリックスが、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソブレン、ネオプレン、クロロブレン、ポリブタジエン、フルオロエラストマー、シリコンゴム、及びウレタンエラストマーからなる群から選択される請求項33又は34に記載の複合体。

36. 少なくとも一種類の充填剤を更に含み、充填剤がカーボンブラック、シリカ、又はそれらの組合せである請求項33又は34に記載の複合体。

37. 充填剤全量に対するフィブリルの量の比が少なくとも1:4である請求項36に記載の複合体。

38. 複合体中のフィブリルの量が、抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができる量より充分高い量である請求項33又は34に記載の複合体。

39. 複合体中のフィブリルの量が抵抗又は誘導加熱により複合体を硬化することができる充分な量である請求項33又は34に記載の複合体。

40. 複合体中のフィブリルの量が、前記複合体の物理的性質の少なくとも一つを電気的に監視検出することができる量より充分高い量である請求項33又は34に記載の複合体。

41. 複合体中のフィブリルの量が、前記複合体の物理的性質の少なくとも一つを電気的に監視検出することができる充分な量である請求項33又は34に記載の複合体。

42. 複合体がエラストマー溶液の形をしている請求項33又は34に記載の複合体。

43. 請求項33又は34に記載の複合体を含むタイヤ又はその部品。

44. 請求項33又は34に記載の複合体を含むシール剤。

45. 請求項33又は34に記載の複合体を含む接着剤。

46. エラストマーマトリックス中に、そのエラストマーの機械的性質を向上させるのに充分な量の炭素フィブリルを均一に分散させる工程を含み、

前記フィブリルは、結晶黒鉛構造を有し、フィブリル軸に沿った黒鉛層の魚骨状配列として定義される形態を有し、前記フィブリルは、フィブリルの直径の1000倍以下の直径を有する凝集物の形態であるエラストマーを補強する方法。

47. 3.5nm～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルの20重量%までとマトリックス材料（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を除く）とを混合し、混合物を製造する工程；および

前記フィブリルと前記マトリックス材料とを、前記フィブリルにより形成された凝集物の直径をフィブリルの直径の100倍以下に減少させるのに充分な反応時間を含めた反応条件下でせん断及び衝撃力の併合力にかけ、前記フィブリルを前記マトリックス材料全体にわたって分散させる工程を含む配合方法によって製造された複合体。

(21)【出願番号】特願平2-511859

(22)【出願日】平成2年7月26日（1990. 7. 26）

(31)【優先権主張番号】385, 835

(32)【優先日】平成1年7月27日（1989. 7. 27）

- (33) 【優先権主張国又は機関】 米国 (US)  
(31) 【優先権主張番号】 385, 639  
(32) 【優先日】 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)  
(33) 【優先権主張国又は機関】 米国 (US)  
(31) 【優先権主張番号】 386, 912  
(32) 【優先日】 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)  
(33) 【優先権主張国又は機関】 米国 (US)  
(31) 【優先権主張番号】 386, 822  
(32) 【優先日】 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)  
(33) 【優先権主張国又は機関】 米国 (US)  
(31) 【優先権主張番号】 386, 829  
(32) 【優先日】 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)  
(33) 【優先権主張国又は機関】 米国 (US)  
(31) 【優先権主張番号】 386, 828  
(32) 【優先日】 平成1年7月27日 (1989. 7. 27)  
(33) 【優先権主張国又は機関】 米国 (US)  
(54) 【発明の名称】 複合体及びその製造方法  
(51) 【国際特許分類】  
C08K 7/06  
B29B 11/16  
B29B 15/08  
B29C 45/00  
C08J 5/00  
C08J 5/18  
C08L101/16  
C09D 11/00  
H01B 1/20  
B29K105:06  
C08L101/00  
(65) 【公表番号】 特表平5-503723  
(43) 【公表日】 平成5年6月17日 (1993. 6. 17)  
(11) 【特許番号】 特許第3034027号 (P3034027)  
(24) 【登録日】 平成12年2月18日 (2000. 2. 18)  
【最終処分】 維持  
【決定時の請求項数 (発明の数)】 47  
【前審関与審査官】 岡崎 美穂